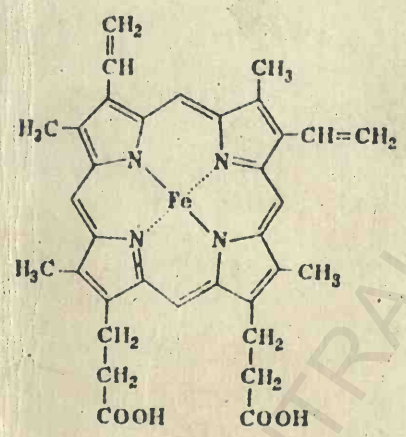
· UNIVERSITATEA „AL.I.CUZA" IAȘI
FACULTATEA DE BIOLOGIE-GEOGRAFIE - GEOLOGIE

VALENTINA JURCĂ ELVIRA TĂNASE
ELENA BUDEANU



LUCRĂRI PRACTICE DE
CHIMIE GENERALĂ

III.190487.

UZ INTERN
1984

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAȘI
III 190487

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

UNIVERSITATEA "AL.I.CUZA" IAŞI
FACULTATEA DE BIOLOGIE-GEOGRAFIE-GEOLOGIE
-SECŢIA BIOLOGIE-

VALENTINA JURCA ELVIRA TANASE
şi
ELENA BUDEANU

L U C R Ă R I P R A C T I C E
D E
C H I M I E G E N E R A L Ă

B.C.U.- IASI 597159

Uz Intern
- 1984 -

$\sqrt{4}(0\%\cdot\sqrt{-}) = \sqrt{9}$

25 MAR 1985
IAȘI
OCU-592060

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Prefață

Prezentul manual de lucrări practice de Chimie generală se adresează studenților din anul I care urmează cursurile Facultății de Biologie-Geografie-Geologie secțiile de Biologie și de Științe naturale și agricole.

Manualul cuprinde noțiuni și cunoștințe teoretice și practice necesare pentru înțelegerea rațională a principiilor diferitelor metode de analiză chimică, utile pregătirii viitorului specialist biolog, cît și cerințelor altor discipline de specialitate.

Intrucît materialul existent astăzi referitor la analiza chimică este extrem de vast și nu poate fi cuprins în întregime într-un manual de acest gen, s-a căutat să se selecteze pe cît posibil metode chimice clasice și metode instrumentale moderne (fizico-chimice) strîns legate de necesitățile pregătirii profesionale a studenților. Deși metodele instrumentale tind să aibă o aplicare predominantă în diverse laboratoare, totuși ele nu pot înlocui în întregime metodele clasice de analiză (gravimetrie, titrimetrie...) bine cunoscute, care de multe ori în practica de laborator asigură o precizie și o exactitate mult mai mare.

Materialul elaborat s-a grupat pe capitole, ținîndu-se seama de programa analitică și de numărul orelor de lucrări practice afectate acestei discipline prin planul de învățămînt.

La prezentarea compușilor chimici s-a căutat să se respecte indicațiile date de Comisia de nomenclatură chimică din Uniunea internațională de chimie pură și aplicată (IUPAC). La indicarea combinațiilor s-a menționat de cele mai multe ori atît denumirile raționale cît și cele uzuale.

Autorii

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

C U P R I N S U L

	Pag.
PREFAȚA	
CUPRINS	I
REGULI PRIVIND PROTECȚIA SI TEHNICA SECURITĂȚII MUNCII IN LABORATOR	1
VASE SI USTENSILE DE LABORATOR	9
PRELUCRAREA STICLEI SI PERFORAREA DOPURILOR	16
BALANTE. CÎNTĂRIREA.	25
-Balanța tehnică	25
-Balanța analitică	29
SEPARAREA COMPONENȚILOR DINTR-UN AMESTEC. PURIFICAREA SUBSTANȚELOR.	43
-Separarea componenților dintr-un amestec eterogen solid-lichid	45
-Separarea componenților dintr-un amestec eterogen lichid-lichid	57
-Separarea componenților dintr-un amestec eterogen solid-solid	58
-Separarea componenților dintr-un amestec omogen.	68
-Separarea componenților dintr-un amestec omogen lichid	69
ALTE METODE DE PURIFICARE ȘI SEPARARE A SUBSTANȚELOR DIN AMESTECURI	85
-Extracția dintr-un amestec solid	86
-Extracția prin procedeul Soxhlet	88
-Extracția din lichide	90
SEPARAREA SUBSTANȚELOR PRIN CROMATOGRAFIE	96
-Cromatografia de adsorbție pe coloană	96
-Cromatografia pe hîrtie	101
USCAREA SUBSTANȚELOR	111
CONTROLUL PURITĂȚII SUBSTANȚELOR. DETERMINAREA PRINCIPALELOR CONSTANTE FIZICE	115
SOLUȚII	119
-Prepararea unor soluții de anumite concentrații	119

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

-Determinarea densităţii soluţiilor 126
SOLUŢII TAMPON 133
INDICATORI 136
DETERMINAREA pH-ului 136
SISTEME COLOIDALE 147
ANALIZA CHIMICĂ 153
ANALIZA CALITATIVĂ ANORGANICĂ 159
-Analiza preliminară 159
SEPARAREA SI IDENTIFICAREA CATIONILOR IN SOLUŢIE 184
-Separarea şi identificarea cationilor din grupa acidului clorhidric (Grupa I-a) 190
-Separarea şi identificarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat (Grupa a II-a) 198
-Separarea şi identificarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu(Grupa a III-a) 212
-Separarea şi identificarea cationilor din grupa carbonatului de amoniu (Grupa a IV-a) 222
-Separarea şi identificarea cationilor fără reactiv de grupă(Grupa a V-a) 229
ANALIZA CALITATIVĂ A ANIONILOR 235
-Analiza anionilor pe cale uscată 237
-Analiza anionilor pe cale umedă(în soluţie). 240
-Separarea şi identificarea anionilor din grupa I-a 246
-Identificarea anionilor din grupa a II-a . . . 249
-Identificarea anionilor din grupa a III-a . . . 251
-Identificarea anionilor din grupa a IV-a . . . 254
-Identificarea anionilor din grupa a V-a 257
-Identificarea anionilor din grupa a VI-a . . . 259
-Identificarea anionilor din grupa a VII-a 260
ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ 262
-Gravimetrie 262
-Titrimetrie(Volumetria) 305
-Titrimetria(volumetria bazată pe reacţii de neutralizare.Alcalimetria şi acidimetria 319
-Prepararea şi titrarea unei soluţii de hidroxid de sodiu 10^{-1} n(0,1n) 320
-Prepararea şi titrarea unei soluţii de acid clorhidric 10^{-1} n (0,1n) 322

-Dozarea titrimetrică a unei soluţii de H_2SO_4 aproximativ 0,1n 324
-Determinarea durităţii apei 325
-Titrimetria (volumetria) prin reacţii de oxido-reducere(redox) 332
-Permanganometria 334
-Iodometria 342
-Titrimetria prin reacţii de precipitare 354
-Argentometria 355
-Titrimetria(volumetria) bazată pe reacţii cu formare de complecşi(complexometria).Metode volumetrice bazate pe reacţii cu complexon III. (Metode complexometrice) 359
-Colorimetrie 366
ANALIZA CHIMICĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ 397
-Analiza preliminară 397
-Analiza calitativă elementară 402
-Analiza funcţională calitativă organică 419
-Dubla legătură 420
-Identificarea hidrocarburilor aromatice. 427
-Funcţiunea hidroxil.Compuşii hidroxilici (alcooli,fenoli,enoli) 428
-Funcţiunea tiol 465
-Funcţiunea carbonil.Compuşi carbonilici (aldehide şi cetone) 467
-Chinone.Reacţii de identificare. 489
-Funcţiunea amino.Amine 491
-Funcţiunea carboxil.Compuşi carboxilici. (Acizi carboxilici). 499
-Funcţiuni derivate de la acizi(derivaţi funcţionali ai acizilor) 509
-Amide 523
-Anhidride 528
-Nitrili 530
-Funcţiuni mixte 531
-Hidroxiacizi 531
-Aminoacizi 535
-Proteine 542

-Glucide(Zaharide,zaharuri) 553
COMBINATII HETEROCICLICE 577
ALCALOIZI 571
TABELE ANEXE 588
-Densităţile soluţiilor de acid clorhidric în apă . . 588
-Densităţile soluţiilor de acid sulfuric în apă 589
BIBLIOGRAFIE 590

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

REGULI PRIVIND PROTECŢIA SI TEHNICA SECURITĂŢII MUNCII IN LABORATOR

Condiţiile speciale în care se execută unele lucrări de laborator (temperatura ridicată, presiune scăzută etc.), precum şi utilizarea de substanţe inflamabile, explozive sau toxice, necesită luarea unor măsuri de precauţie în vederea evitării accidentelor posibile ca: explozii, traumatisme, incendii, arsuri, intoxicaţii etc., precum şi cunoaşterea regulilor de prim ajutor, cunoaşterea proprietăţilor substanţelor cu care se lucrează şi a modului de funcţionare a aparatelor şi instalaţiilor necesare.

In cele ce urmează se indică reguli elementare de protecţia muncii într-un laborator de chimie generală.

1. Reguli de ordin general

- Pentru evitarea accidentelor trebuie să se păstreze disciplina şi ordinea la locul de muncă, iar pe masa de lucru trebuie să se găsească numai ceea ce este strict necesar pentru efectuarea lucrării.

- Dacă lucrarea necesită folosirea unui aparat sau a unei instalaţii, înainte de experienţă trebuie să se verifice funcţionarea lor.

- Intrucît cele mai multe accidente se datoresc manipulării necorecte a substanţelor chimice şi neluării în consideraţie a proprietăţilor lor, experienţele noi şi experienţele cărora li se aduc modificări trebuie încercate în prealabil, folosind pentru aceasta cantităţi minime de reactanţi.

Este interzisă gustarea substanţelor şi a soluţiilor cu care se lucrează, precum şi mirosirea lor fără precauţie (în cazul substanţelor lichide volatile, vasul respectiv se ţine la distanţă, iar vaporii care se degajă se apropie de nări prin mişcarea mîinii). Mirosirea unor otrăvuri puternice ca acid cianhidric, oxid de carbon etc., nu este permisă.

- Pe masa de lucru nu se pune mîncarea, ţigările etc.

- Eprubeta în care se încălzeşte un lichid nu se ţine cu gura îndreptată spre faţa experimentatorului sau a vecinului, ci numai în direcţia în care nu se află nimeni.

- Vasele cu care se lucrează trebuie să fie foarte curate.

- Sticlele de reactivi şi borcanele trebuie să poarte etichetă cu denumirea sau formula substanţei pe care o conţin.

- Sticlele şi borcanele nu se lasă deschise pe masă, pentru a se evita schimbarea dopurilor.

- Cînd se toarnă lichidul într-o sticlă, dopul se ţine între degete, sau se pune pe masă în aşa fel ca partea udă să nu atingă masa sau alt obiect; de asemenea lichidul nu trebuie să se prelingă pe etichetă şi nici pe sticlă.

- Lichidele, care reacţionează violent cu apa, se transvazează numai în sticle sau vase perfect uscate şi termorezistente.

Nu se recomandă aplecarea asupra vaselor în care se toarnă lichidele (în special cele corosive) sau în care fierbe un lichid, pentru a evita stropirea feţei sau a ochilor.

- La general, la experienţele care prezintă pericol de stropire sau împroşcare, de explozie (atenţie deosebită la

distilarea în vid) etc., ochii trebuie protejaţi cu ochelari speciali de protecţie.

- Se cere o deosebită atenţie în cazul experienţelor care au loc cu degajări de gaze, mai ales la încălzirea amestecului de reacţie, deoarece înfundarea unui tub de legătură sau îndoirea unui tub de cauciuc etc., provoacă creşterea presiunii în interiorul vasului (instalaţiei), ceea ce prezintă un pericol de explozie şi de accidente.

- Este interzisă aruncarea în chiuvetele de apă a chibriturilor, a hîrtiilor, a mucurilor de ţigări etc. (care înfundă ţevile de canal), a resturilor de reactivi sau a substanţelor care atacă ţevile de apă (acizi concentraţi, mercur etc.), precum şi a resturilor de lichide inflamabile şi nemiscibile cu apa.

- Becurile de gaz nu se ţin aprinse decît atît cît este necesar. Nu se admite aprinderea becurilor de la o masă la alta cu hîrtie răsucită şi purtînd flacăra prin laborator.

- După terminarea lucrării, spălarea mîinilor cu săpun este obligatorie.

- La plecare din laborator, nu se lasă becuri aprinse şi nici aparate electrice (reşouri, etuve etc.) în priză.

2. <u>Reguli privind manipularea substanţelor inflamabile caustice şi toxice. Măsuri de protecţie şi primul ajutor în caz de accident</u>.

Intrucît experienţele cu <u>substanţele inflamabile</u> prezintă pericol de incendiu şi de arsuri, în laborator trebuie să existe mijloacele necesare de protecţie şi de tratament imediat, precum

şi mijloacele de prevenire a incendiilor: nisip, lopeţi, cîrpe, saci, pături, plăci de azbest, extinctoare, gură de incendiu cu furtun etc. De asemenea trebuie să se respecte cu stricteţe măsurile de precauţie necesare.

- Pentru prevenirea incendiilor, substanţele uşor inflamabile ca eter, benzen, alcool, sulfură de carbon etc., se păstrează într-o încăpere specială (depozit), iar în laborator nu se lasă decît cantităţile necesare pentru experienţele programate.

- Cantităţile mici de lichide inflamabile se toarnă departe de flacără, iar cînd se transvazează cantităţi mai mari, toate becurile din încăpere trebuie stinse.

- Dacă, întîmplător, s-a vărsat o cantitate apreciabilă de lichid uşor inflamabil, se procedează astfel: imediat se sting toate becurile de gaz din încăpere, se întrerupe funcţionarea aparatelor electrice, se închide uşa, se deschid geamurile, iar lichidul se absorbe cu o cîrpă, care se stoarce deasupra unui vas mai mare, din care se toarnă apoi într-o sticlă cu dop.

- Lichidele inflamabile nu se încălzesc în vase deschise sau în vase direct pe flacără. Lichidele care fierb la temperaturi ce nu trec de 100°C, se încălzesc pe baie de apă, în baloane cu fund rotund, prevăzute cu refrigerent ascendent cu apă. Lichidele care fierb între 200 şi 300° se încălzesc pe baia de nisip sau pe baia de ulei mineral.

- La folosirea băilor de ulei trebuie urmărită temperatura, pentru a evita supraîncălzirea uleiului, care se poate aprinde. Dacă uleiul s-a aprins, baia se acoperă cu o placă de

azbest, de faianţă, sau de metal, pentru a evita contactul cu aerul. Nici într-un caz nu se încearcă stingerea focului cu apă.

- Trebuie evitată pătrunderea apei în baia de ulei, deoarece picăturile de apă aflate sub ulei se supraîncălzesc, provocînd împroscări cu ulei fierbinte, sau explozie.

- Sub aparatele de încălzire se pune material izolant (azbest, faianţă etc.).

- Dacă se lucrează cu gaze (vapori) inflamabile (hidrogen, acetilenă etc.), trebuie respectate cu stricteţe instrucţiunile corespunzătoare de protecţia muncii.

- Vasele de spălare care vor servi la purificarea gazului trebuie să fie perfect curate; dacă au fost folosite la lucrări cu alte gaze, conţinutul lor trebuie înlocuit.

- Resturile de substanţă inflamabilă (diferite lichide, fosforul, metalele alcaline, cărbunii cu care s-a lucrat şi care numai aparent sînt stinşi etc.), nu se aruncă în coşul de gunoi, pentru a evita posibilitatea de aprindere.

- Începutul unui incendiu se localizează prin înăbuşirea flăcărilor (cu o cîrpă, cu un sac, cu o pătură, cu nisip, cu extinctorul,după caz). Imediat se sting toate becurile din încăpere, se îndepărtează tot ce poate contribui la intensificarea incendiului (nu se deschid geamurile sau uşa, întrucît curentul de aer intensifică arderea) şi în caz de nevoie se anunţă pompierii.

-Dacă hainele unei persoane au luat foc, aceasta se învelşte imediat cu o pătură, pentru a stinge flăcările şi apoi, în caz de nevoie, se apelează la medic.

- O atenţie deosebită se cere la manipularea substanţelor corosive, în special a acidului sulfuric, care este foarte

corosiv; la diluarea cu apă, acidul sulfuric se toarnă peste apă în porţiuni mici, sub agitare continuă, şi nici într-un caz invers.

- Pentru pipetarea lichidelor corosive se folosesc pipete cu bulă de siguranţă sau pipete obişnuite prevăzute cu tub de cauciuc.

- Măsurile care se iau contra arsurilor sînt în funcţie de gradul arsurii şi de agentul provocator.

- Arsurile de gradul I (roşeaţă), produse de flacără sau de corpuri fierbinţi, se tamponează cu vată muiată în alcool 96 %, sau în spirt medicinal; arsurile de gradul II (băşici) se tamponează cu vată îmbibată cu o soluţie de permanganat de potasiu 3-5 %, sau cu o soluţie de tanin 5 % proaspăt preparată. In cazul arsurilor de gradul III (distrugerea ţesuturilor) se acoperă rana cu pansament steril şi se apelează la medic.

- In cazul arsurilor provocate de substanţe chimice caustice se iau următoarele măsuri: arsurile produse de acizi, alcalii sau de amoniac, se spală întîi cu apă multă, apoi se aplică un neutralizant: soluţie de carbonat de disodiu 2-3 % pentru arsurile cu acizi, respectiv soluţie de acid boric 4 % sau de acid acetic 1-2 % pentru arsurile cu alcalii sau cu amoniac. Apoi se unge locul cu jecolan, se aplică deasupra compresă sterilă, vată, apoi pansament. In cazul arsurilor cu acid sulfuric, care este extrem de caustic, se spală locul cu o soluţie de carbonat acid de sodiu 2 %, $NaHCO_3$ sau se spală locul cu multă apă şi apoi se tamponează de mai multe ori cu soluţie alcoolică de violet de genţiană.

Arsurile produse de fosfor, care este foarte inflamabil, se spală cu o soluţie de permanganat de potasiu, de sulfat de cupru sau de turnesol.

Arsurile produse de fenoli se spală imediat cu alcool.

Arsurile produse de brom sau de acid bromhidric (foarte periculoase) se spală cu o soluţie de tiosulfat de disodiu 2 %.

Dacă au sărit stropi de acizi, de alcalii, sau de soluţie de amoniac în ochi, se spală bine cu multă apă (la chiuvetă), sau se foloseşte paharul spălător de ochi şi apoi, cu ajutorul pipetei, se neutralizează cu soluţie de carbonat de disodiu 3 %, respectiv cu acid boric 2 %; în cazuri grave se apelează la medic.

- In general, ochii trebuie feriţi cu ochelari de protecţie, în cazul tuturor experienţelor la care poate avea loc împroşcarea substanţelor.

- Dacă se stropeşte halatul sau haina cu o substanţă caustică, se spală locul cu multă apă, apoi se aplică neutralizantul corespunzător. Dacă substanţa caustică a căzut pe masă, se presară nisip uscat care, după ce a absorbit-o, se îndepărtează cu o cîrpă; în cazul acidului sulfuric, după îndepărtarea nisipului, locul se freacă cu o soluţie de carbonat de disodiu.

- Lucrările cu <u>substanţe toxice</u> trebuie executate cu multă atenţie, iar în laborator trebuie să existe o trusă medicală, care să conţină un minimum de materiale cu care să se poată da primul ajutor în caz de nevoie.

- Intrucît, în general, majoritatea substanţelor cu care se lucrează în laborator sînt <u>toxice</u>, se cere o deosebită atenţie la manipularea lor. Din acelaşi motiv nici o substanţă nu se dă din laborator şi nici nu se ia acasă.

- Experienţele la care reacţiile decurg cu degajări de gaze toxice cum este hidrogenul sulfurat, clorul, oxidul de carbon, se fac întotdeauna sub nişă cu ventilaţie bună şi cu

geamurile trase, nelăsîndu-se decît o deschizătură îngustă în partea de jos, pentru pătrunderea aerului.

- In cazul intoxicării cu clor, cu amoniac, cu hidrogen sulfurat, sau cu vapori de brom, accidentatul se scoate la aer şi i se administrează antidotul corespunzător: pentru clor se recomandă inhalaţii cu soluţie de sulfit acid de sodiu 2 %, iar la intoxicare cu brom se fac inhalaţii cu amoniac; în caz de intoxicare cu amoniac sau cu hidrogen sulfurat, se recomandă laptele; în cazul hidrogenului sulfurat se mai pot face inhalaţii cu apă de clor diluată.

- Dacă o substanţă corosivă a ajuns în gură sau în stomac se administrează imediat antidotul:

- In cazul alcaliilor se recomandă acid acetic 3 % sau oţet diluat, iar în cazul acizilor apa de var. In cazul acidului cianhidric (extrem de toxic) se inhalează imediat cîteva picături de azotit de amil, turnat pe vată şi se anunţă imediat medicul.

- La intoxicare cu compuşi ai plumbului, se bea o cantitate mare de soluţie de sulfat de magneziu; în cazul compuşilor argintului se bea o cantitate mare de soluţie de clorură de sodiu; în cazul compuşilor mercurului se beau 3 ouă crude şi circa 1 litru de lapte, apoi se provoacă vomitări; în cazul intoxicării cu As_2O_3, se recomandă albuş de ou şi lapte mult; în cazul iodului, se recomandă amidon sau ceai tare.

- Dacă se produc traumatisme prin rănire cu sticlă spartă, se scot bucăţile de sticlă din rană, rana se apală cu apă, se tratează cu tinctură de iod şi se bandajează; în caz de nevoie se apelează la medic.

B.C.U. IAȘI

Trusa medicală de laborator

Avînd în vedere accidentele ce pot surveni la lucrările practice de chimie, în fiecare laborator trebuie să existe o trusă medicală cu materiale de prim ajutor.

Pentru aceasta se foloseşte o cutie din lemn albă, prevăzută cu rafturi (un dulăpior), pe care se vopseşte semnul distinctiv, o cruce roşie şi care nu se încuie niciodată.

Pe rafturi se aşează în ordine materialele necesare: soluţie 1-2 % de acid acetic, soluţie 4 % de acid boric, soluţie 2 % de carbonat de disodiu, soluţie diluată de permanganat de potasiu, soluţie de clorură de fer (III), soluţie de tanin 10 %, apă oxigenată, alcool etilic 96 %, apă de var, sulfat de cupru, turnesol, violet de genţiană, ceai, lapte praf, zahăr, sulfamide, amidon, un tub de jecolan pentru arsuri, vată hidrofilă, comprese sterile, faşă, pansamente, leucoplast, foarfece, pensetă, pipetă, un păhărel special pentru spălat ochii, săpun, prosoape, etc.

VASE ŞI USTENSILE DE LABORATOR

In laborator se utilizează vase şi ustensile din sticlă, porţelan, faianţă, metal şi lemn sau combinate între ele.

Vase şi ustensile de sticlă

Pentru experienţele de chimie se folosesc vase cu pereţi subţiri, din sticlă uşor fuzibilă, în special pentru încălzirea lichidelor, vase cu pereţi subţiri din sticlă greu fuzibilă pentru încălzirea puternică a lichidelor sau în cazul unor variaţii bruşte de temperatură, precum şi vase de sticlă cu pereţi groşi pentru efectuarea lucrărilor la care nu este necesară încălzirea.

Pentru păstrarea reactivelor se folosesc vase de sticlă cu pereţi groşi.

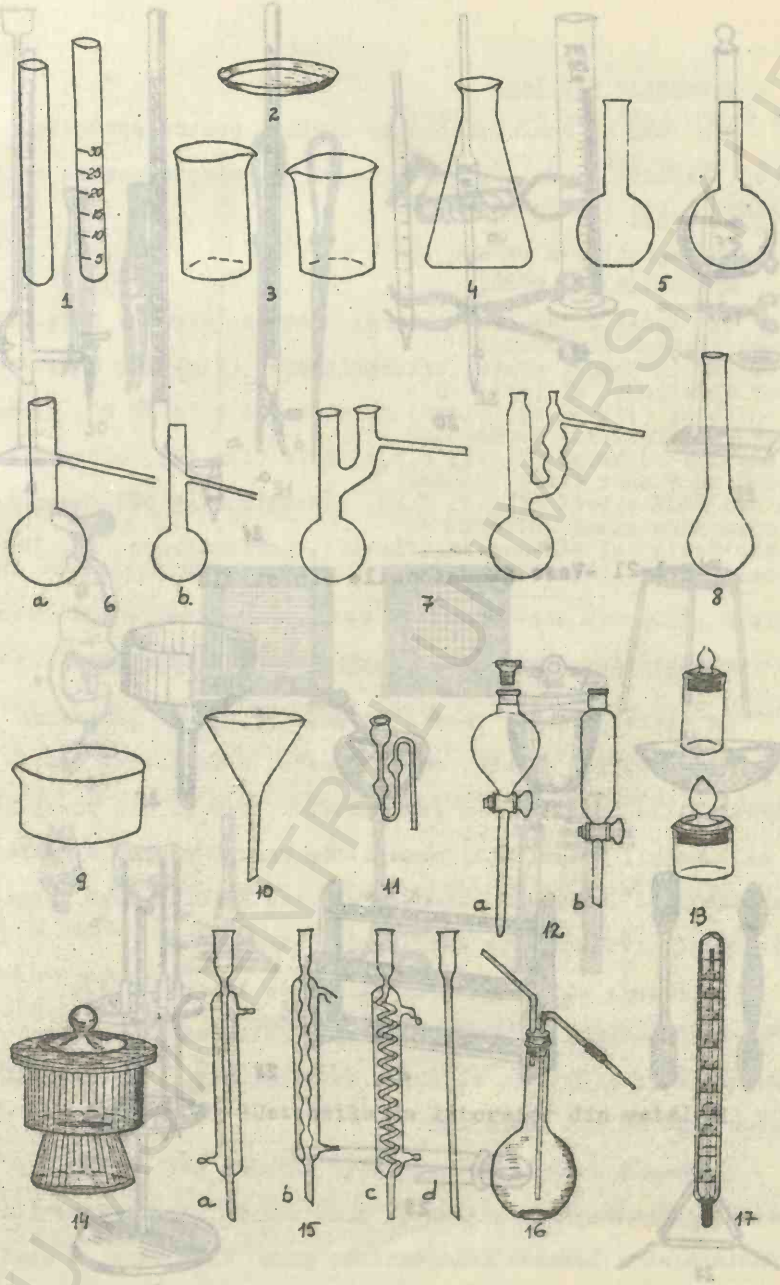
Din sticlă se confecţionează: eprubete (fig.1), sticle de ceas (fig.2) pahare tip Berzelius (fig.3), flacoane conice tip Erlenmayer (fig.4), baloane cu fund plat şi baloane cu fund rotund (fig.5), baloane Claisen (fig.7), baloane tip Kjeldahl (fig.8), baloane cu fund rotund şi cu tub lateral tip Würtz şi Engler (fig.6 a, b), cristalizoare (fig.9), pîlnii de filtrare (fig.10), pîlnii de siguranţă (fig.11), pîlnii de separare (fig. 12 a,b), fiole de cîntărire (fig.13), exicatoare (fig.14), refrigerente (fig.15), stropitoare (fig.16), termometre (fig.17); vase de măsurat volume: vase (baloane) cotate (fig.18), cilindri gradaţi (fig.19), pipete (fig.20), biurete (fig.21 a), microbiurete (fig.21 b) etc.

Pentru vase şi ustensile de laborator se foloseşte sticla Jena, Duran, Razotherm, Pyrex etc. In general, orice varietate de sticlă este atacată mai mult sau mai puţin de alcalii, de acidul fluorhidric, iar la cald şi de acidul ortofosforic.

Vase şi ustensile din porţelan şi faianţă

Porţelanul şi faianţa prezintă avantajul faţă de sticlă de a fi mult mai rezistente la temperaturi înalte şi la diferenţe mari de temperatură. La cald porţelanul este atacat de soluţiile fierbinţi de hidroxizi alcalini concentraţi.

Din porţelan şi faianţă se confecţionează: capsule (fig. 22), creuzete (fig.23), mojare (fig.24), pîlnii Büchner (fig.25), linguri, spatule (fig.26), triunghiuri cu porţelan (fig.27) etc.



BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

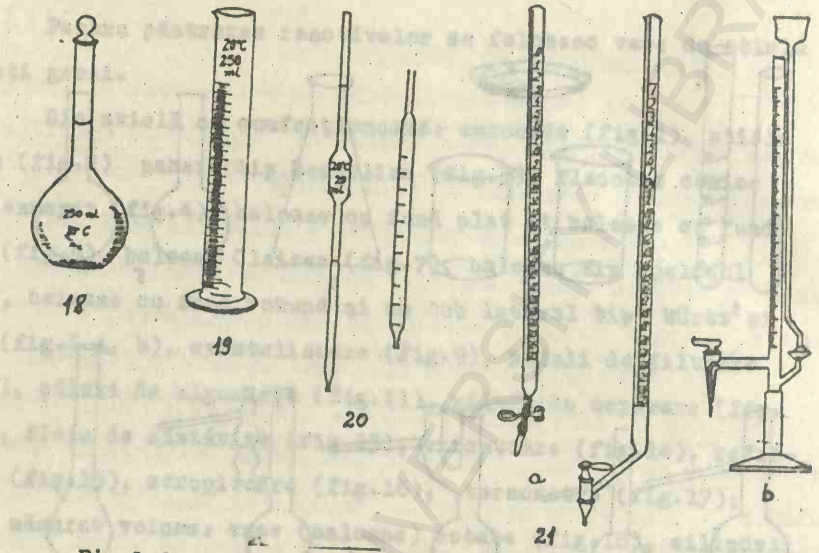


Fig.1-21 -Vase şi ustensile din sticlă

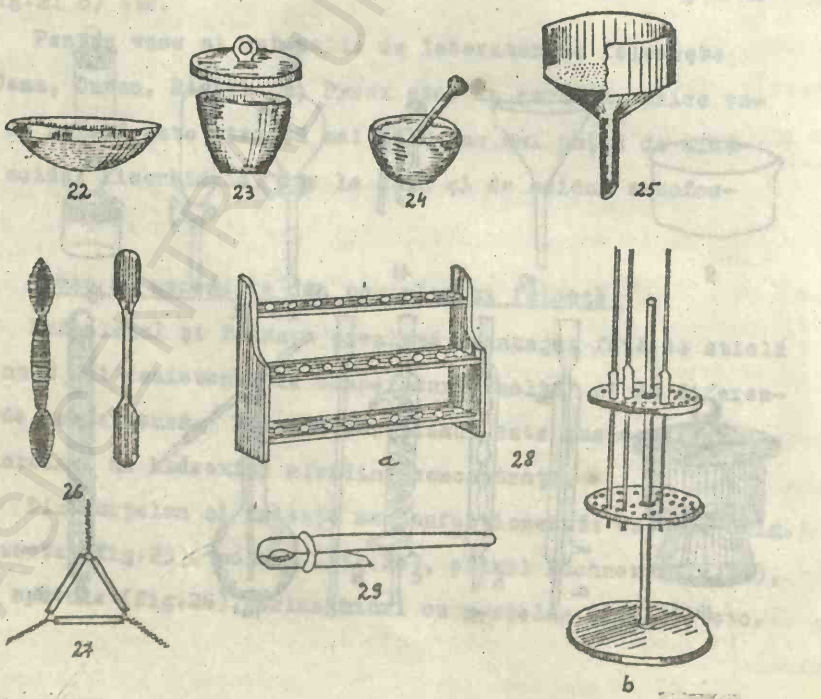


Fig.22-29 -Ustensile de laborator din porţelan şi lemn

BCU IASI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

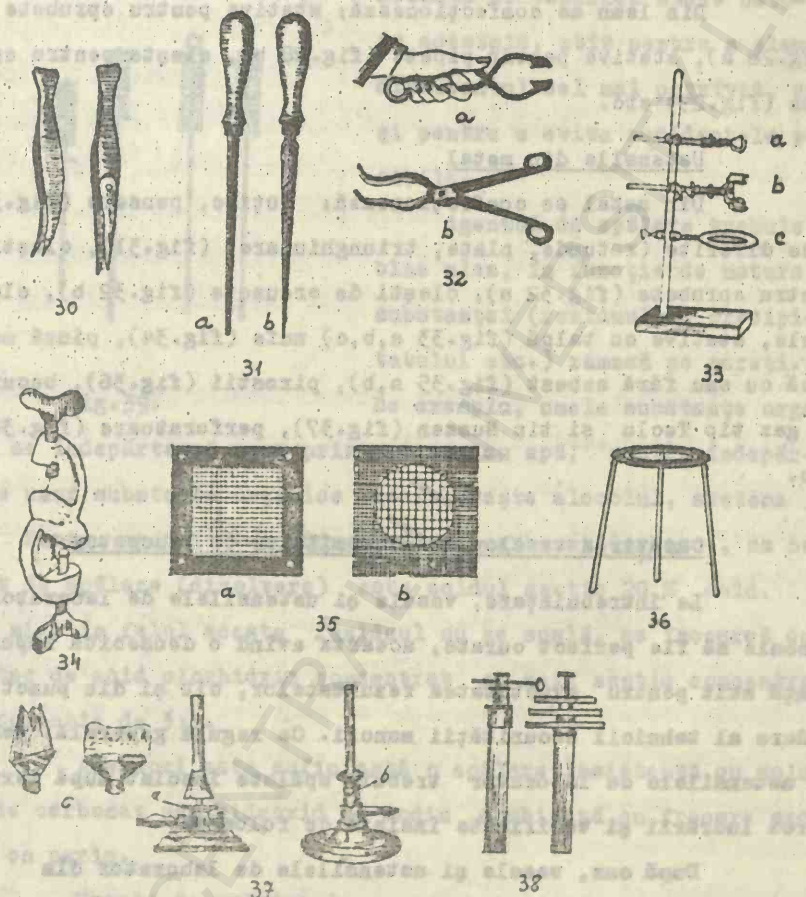


Fig.30-38 -Ustensile de laborator din metal

BCU IASI CENTRAL LIBRARY

Ustensile din lemn

Din lemn se confecţionează: stative pentru eprubete (fig.28 a), stative pentru pipete (fig.28 b), cleşte pentru eprubete (fig.29) etc.

Ustensile din metal

Din metal se confecţionează: cuţite, pensete (fig.30), pile diferite (rotunde, plate, triunghiulare) (fig.31), cleşti pentru eprubete (fig.32 a), cleşti de creuzete (fig.32 b), cleme, inele, stative cu talpă (fig.33 a,b,c) mufe (fig.34), pînză metalică cu sau fără azbest (fig.35 a,b), pirostii (fig.36), becuri de gaz tip Teclu şi tip Bunzen (fig.37), perforatoare (fig.38) etc.

Curăţirea vaselor şi ustensilelor de laborator

La întrebuinţare, vasele şi ustensilele de laborator trebuie să fie perfect curate, aceasta avînd o deosebită importanţă atît pentru exactitatea rezultatelor, cît şi din punct de vedere al tehnicii securităţii muncii. Ca regulă generală vasele şi ustensilele de laborator trebuie spălate imediat după terminarea lucrării şi verificate înainte de folosire.

După caz, vasele şi ustensilele de laborator din sticlă şi din faianţă, se curăţă cu apă folosind la nevoie perii speciale (fig.39), cu alcalii, cu acizi etc., iar la urmă se clătesc bine cu apă distilată.

Întrucît o serie de substanţe chimice pot da naştere la reacţii violente, la degajări de gaze toxice sau inflamabile etc., înainte de a încerca îndepărtarea prin dizolvare a unui

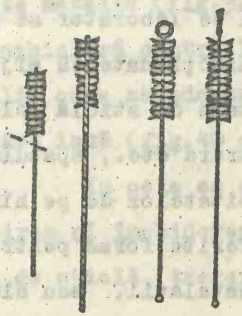


Fig.39.

reziduu se verifică atent natura acestuia, atît pentru a alege dizolvantul cel mai potrivit, cît şi pentru a evita accidentele posibile.

Agentul de spălare trebuie bine ales, în funcţie de natura substanţei (reziduului, precipitatului etc.) rămasă pe pereţi. De exemplu, unele substanţe organice se îndepărtează uşor prin spălare cu apă; pentru îndepărtarea unor substanţe organice se foloseşte alcoolul, acetona etc. Pentru majoritatea hidroxizilor, carbonaţilor etc., un bun agent de spălare (dizolvare) este acidul azotic 20 % cald. Dacă nici în felul acesta reziduul nu se spală, se încearcă cu amestec de acid clorhidric concentrat şi acid azotic concentrat, în proporţie de 3:1.

Adeseori este suficientă o spălare insistentă cu soluţie de carbonat sau hidroxid de sodiu, combinată cu frecare mecanică cu peria.

Urmele de grăsime de pe eprubete, pipete etc., se îndepărtează bine prin spălare cu amestecuri oxidante (permanganat sau dicromat de dipotasiu dizolvat în acid sulfuric 5 %), care dizolvă orice urmă de murdărie.

După îndepărtarea completă a murdăriei, vasele se clătesc bine cu apă distilată apoi se aşează pe stative, la uscare. Este interzisă ştergerea vaselor curate cu cîrpe, din cauză că se pot prinde scame. Uscarea poate fi grăbită suflînd aer cald, sau introducînd vasul în etuvă.

PRELUCRAREA STICLEI SI PERFORAREA DOPURILOR

Prelucrarea sticlei

La efectuarea multor operaţiuni de laborator se pot utiliza diferite ustensile de sticlă, confecţionate cu mijloace proprii. Printre acestea se numără baghetele de sticlă folosite la amestecare, agitare, transvazare, filtrare etc., spatulele de sticlă întrebuinţate pentru luarea precipitatelor de pe hîrtia de filtru etc., tuburile de sticlă de diferite forme pentru realizarea legăturilor între piesele unei instalaţii, sau ale unui aparat etc.

Pentru a fi modelată, sticla trebuie încălzită pînă se înmoaie. Pentru aceasta se foloseşte flacăra oxidantă a unui bec de gaz, care este cea mai caldă, iar pentru răcirea treptată a sticlei modelate, se foloseşte flacăra reducătoare (luminoasă), care este mai puţin caldă.

Flacăra reducătoare (luminoasă), respectiv flacăra oxidantă (neluminoasă), se obţine uşor manevrînd discul a al becului Teclu, respectiv manşonul b al unui bec Bunzen şi prin aceasta permiţînd pătrunderea cantităţii necesare de aer care, amestecîndu-se cu gazul, să dea o flacără mai caldă sau mai puţin caldă.

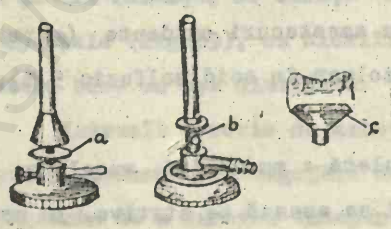


Fig.40.

Inainte de prelucrare, materialele de sticlă se spală bine şi se usucă.

Ustensilele necesare pentru prelucrarea sticlei

Pentru prelucrarea sticlei în laborator, sînt necesare următoarele ustensile:

un bec de gaz Teclu sau Bunzen (fig.40), un cuţit (fig.41 a) sau o pilă triunghiulară pentru tăierea sticlei (fig.41 c), un cleşte metalic (fig.32 b), o pensetă (fig.30), o lamă metalică triunghiulară pentru lărgirea tuburilor (fig.41 b) şi un fluture metalic care se adaptează becului de gaz cînd este nevoie de o flacără lată (fig.40 c).

In cele ce urmează se dau indicaţii privind tăierea, îndoirea şi închiderea unui tub de sticlă, lipirea a două tuburi de sticlă, tragerea unei capilare, confecţionarea unei spatule etc.

Tăierea unui tub şi a unei baghete de sticlă

Pentru tăierea unei baghete de sticlă sau a unui tub sînt necesare: un cuţit de oţel special pentru tăiat sticla (fig. 41 a), sau o pilă metalică triunghiulară (fig.41 c), o riglă, o bucată de sîrmă groasă (fig.41 d).

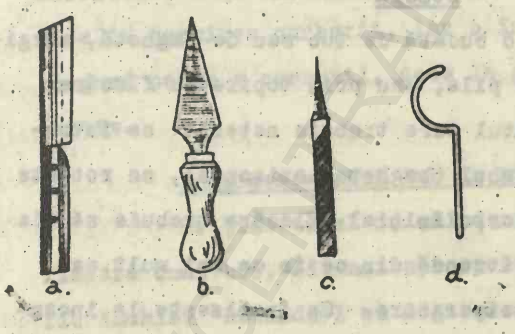


Fig.41.

Pentru tăierea unui tub sau a unei baghete a căror diametru nu depăşeşte 10 mm, se procedează în felul următor: se măsoară lungimea dorită şi se marchează locul de tăiere, prin frecare cu muchia unui cuţit sau a unei pile, perpendicular pe axul tubului, pînă se realizează o crestătură de cîţiva milimetri lungime. Apoi se apucă tubul cu ambele mîini la circa 2 cm distanţă de crestătură, se apropie degetele mari în punctul marcat şi cu o scurtă dar puternică apăsare şi tragere concomitentă tubul se rupe.

Dacă însă diametrul tubului sau a baghetei este mai mare, se procedează astfel: după ce s-a făcut crestătura cu cuţitul sau cu pila, se apropie în prelungirea crestăturii un vîrf de baghetă de sticlă înroşită în flacără, se produce o plesnitură în sticlă şi apoi se înroşeşte din nou bagheta în flacără şi se repetă operaţia pe crestătură de jur împrejur, pînă ce tubul (bagheta) se taie complet.

Se poate folosi şi un alt procedeu: o bucată de sîrmă groasă se îndoaie la un capăt în formă de arc (fig.41 d) de dimensiune potrivită, ca să poată cuprinde tubul. Arcul se încălzeşte la incandescenţă şi apoi se aplică pe semnul marcat pentru cîteva secunde; pe sticlă se formează o crăpătură inelară şi tubul se desprinde foarte uşor.

Topirea marginilor unui tub sau a unei baghete de sticlă

După ce s-a tăiat o bucată de tub sau de baghetă, marginile ascuţite se netezesc cu pila, sau prin topire la flacăra unui bec. In acest caz, capătul care trebuie netezit se introduce în flacără şi, ţinînd tubul (bagheta) orizontal, se roteşte continuu cu ajutorul degetelor. Iniţial, flacăra trebuie să fie luminoasă; apoi, lăsînd să pătrundă din ce în ce mai mult aer în bec, se măreşte treptat temperatura. Se încălzeşte la incandescenţă pînă cînd marginile tubului se rotunjesc prin topire. Apoi se micşorează treptat cantitatea de aer ce pătrunde în bec, pînă se ajunge din nou, la flacăra luminoasă. Se scoate tubul din flacără şi se lasă să se răcească pe o placă de azbest.

Indoirea unui tub sau a unei baghete de sticlă

Indoirea tuburilor şi a baghetelor de sticlă se face

în felul următor: se ţine tubul (bagheta) cu amîndouă mîinile şi, rotindu-l mereu cu degetele, se încălzeşte la flacăra incoloră a unui bec, prevăzut cu un fluture pentru lăţirea flăcării pe toată lungimea curburii ce urmează să fie făcută la îndoire (30-40 mm). Cînd sticla s-a înmuiat suficient, se scoate tubul din flacără şi se îndoaie uşor prin ridicarea lină a capetelor pînă la obţinerea formei sau a unghiului dorit (fig.42). Apoi porţiunea îndoită se afumă cu o flacără fumegîndă şi se lasă să se răcească pe o placă de azbest. Indoirea unui tub trebuie făcută cu multă grijă, întrucît o înmuiere prea accentuată duce la deformarea sticlei, o înmuiere insuficientă duce la turtirea curburii, iar o încălzire prea puternică pe o singură parte a curburii, duce la gîtuirea tubului în locul respectiv.

Fig.42

Inchiderea unui tub de sticlă

Se ţine tubul cu amîndouă mîinile şi se introduce în flacăra unui bec, cît mai aproape de capătul care urmează să fie închis. Rotindu-l cu degetele, se încălzeşte la flacără puternică pînă se înmoaie şi apoi se trage pentru obţinerea unei îngustări bruşte. Continuînd încălzirea la o flacără mică dar puternică, se trage tubul pînă se rupe şi se închide. Se scoate tubul din flacără şi se suflă încet cu gura în interior pentru

a rotunji capătul închis şi pentru ca peretele din porţiunea respectivă să capete aceeaşi grosime. Apoi se lasă tubul să se răcească pe o placă de azbest.

Lipirea a două tuburi cap la cap

Se sudează uşor numai tuburile cu acelaşi diametru şi din aceeaşi sticlă. Pentru a lipi cap la cap două tuburi, se procedează în modul următor: se astupă unul din capetele unui tub cu azbest, sau cu un tub de cauciuc în care se introduce o bucăţică de baghetă plină, sau cu un dop de plută; apoi se introduc în flacără capetele care urmează să fie sudate şi, rotindu-le mereu, se încălzesc pînă se înmoaie şi încep să se îngusteze. Atunci se ating, se apasă uşor ca să se sudeze şi apoi, fără a le scoate din flacără, se trag uşor în direcţii opuse pentru a întinde sudura; apoi se suflă prin capătul liber pentru a regla diametrul tubului la sudură şi a egală grosimea sticlei. Se afumă uşor şi se lasă să se răcească.

Confecţionarea tuburilor în formă de T şi Y

Pentru a confecţiona un tub de legătură în formă de T sau Y (fig.43), se taie pentru fiecare tub două bucăţi de sticlă de mărime potrivită, din care una de două ori mai mare decît cealaltă. Bucata mai mare se astupă la un capăt cu azbest sau cu un dop mic de plută şi apoi se îndreaptă vîrful flăcării ascuţite a unui bec spre locul unde se va face sudura. Cînd tubul s-a încălzit în locul respectiv

Fig.43

la incandescenţă, se suflă repede aer în tub, pînă se formează o bulă cu pereţi subţiri care se sparge uşor, rezultînd un orificiu. Se îndepărtează sticla de prisos şi apoi acest orificiu se încălzeşte la roşu, concomitent cu capătul celui de al doilea tub cu care urmează să fie sudat. Se lărgesc puţin orificiile incandescente cu ajutorul unei scule speciale (fig.41 b) şi apoi se face sudura. Pentru aceasta se lipeşte capătul înroşit al celui de al doilea tub de orificiul făcut în primul tub, se apasă foarte puţin şi imediat se trage uşor înapoi pentru a întinde sudura. Apoi se încălzeşte şi se suflă aer pentru a regla diametrul la sudură şi a egala grosimea sticlei. La urmă, sudura se afumă puţin şi apoi se lasă să se răcească.

Confecţionarea tuburilor capilare

Se numesc tuburi capilare, tuburile subţiri cu diametre interioare foarte mici. Pentru confecţionarea lor se folosesc tuburi de sticlă cu diametre de 5-6 mm. Tuburile capilare au diverse întrebuinţări: se utilizează pentru determinarea punctului de topire şi de fierbere a substanţelor organice, pentru distilări la vid etc.

Se procedează în felul următor: se apucă tubul cu ambele mîini, se introduce în flacăra unui bec prevăzut cu un flutur şi, rotindu-l mereu, se încălzeşte pînă la înmuiere. Apoi se scoate repede din flacără şi se întinde trăgîndu-l lent de ambele capete în direcţii opuse. Se obţine un tub capilar lung care, după răcire, se taie în mai multe bucăţi de lungime necesară (fig.44).

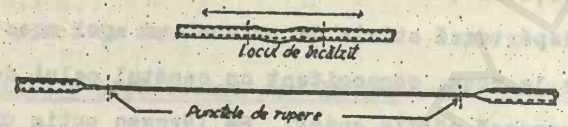


Fig. 44

Confecţionarea spatulelor

Spatulele de sticlă (fig.45) se confecţionează din baghete (vergele) de sticlă. Pentru aceasta, unul din capetele baghetei se introduce în flacără şi se încălzeşte pînă devine moale. Se scoate din flacără şi se presează pe o placă de azbest cu un cuţit care a fost încălzit puţin în prealabil. Apoi, încă fierbinte, se afumă cu o flacără fumegîndă şi se lasă să se răcească pe o placă de azbest.

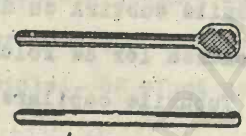


Fig.45

Perforarea dopurilor

In laborator se folosesc dopuri de sticlă, de cauciuc, de plută, de azbest etc., în funcţie de natura produsului cu care vin în contact, de temperatura la care sînt supuse etc. Astfel, nu se întrebuinţează dopuri de cauciuc pentru recipiente în care se află alcool, eter, benzen, acetonă, sau alt solvent organic, sau pentru un aparat care funcţionează la o temperatură

înaltă; nu se folosesc dopuri de plută pentru recipiente cu alcalii, şi acizi minerali, care distrug pluta.

Materialul necesar. Dopuri de plută, dopuri de cauciuc, cleşte (fig.46) sau presă pentru dopuri de plută (fig.47), perforatoare (fig.48), pile rotunde şi triunghiulare (fig.31 a,b), glicerină sau ulei de vaselină.

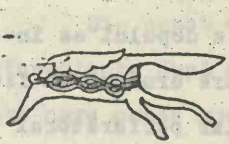


Fig.46

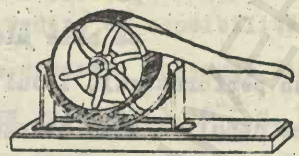


Fig.47

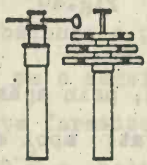


Fig.48

Perforarea dopurilor de plută

Inainte de întrebuinţare, dopurile de plută se fierb în apă. In consecinţă ele se umflă puţin şi devin elastice. Apoi se strîng cu un cleşte special de dopuri, sau se presează cu ajutorul unei prese speciale.

Pentru a închide ermetic, dopul trebuie să intre greu în gîtul recipientului; dacă este prea mare se taie marginile cu un cuţit şi apoi se netezesc cu ajutorul unei pile.

Pentru perforarea dopurilor se folosesc perforatoare speciale, confecţionate de obicei din oţel sau din alamă, în formă de tub (fig.48), cu marginile ascuţite şi prevăzute cu mîner. Trusa se compune din 6-12 perforatoare şi este prevăzută cu un destupător, cu ajutorul căruia se scoate bucata de dop perforat.

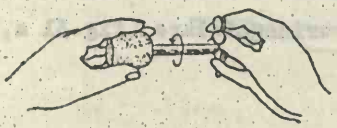


Fig.49

Găurirea dopului se face cu un perforator ceva mai mic decît diametrul tubului sau a termometrului pentru care se perforează.

Pentru perforarea dopurilor se procedează în felul următor : pe baza mică a dopului se însemnă, prin apăsare cu perforatorul, locul care urmează să fie perforat; apoi se ţine dopul cu mîna stîngă iar perforatorul cu mîna dreaptă şi se perforează uşor, prin învîrtirea perforatorului spre dreapta (fig.49) şi observînd ca perforatorul să fie tot timpul perpendicular pe suprafaţa supusă perforării (în caz contrar se obţine o gaură strîmbă). Inainte ca perforatorul să ajungă la baza cealaltă a dopului, acesta se aşează pe o placă de lemn şi, cu o uşoară apăsare, se desăvîrşeşte perforarea.

Perforarea dopurilor de cauciuc

Pentru perforarea dopurilor de cauciuc se folosesc perforatoare speciale (fig.50) de mărime potrivită, aşa fel ca orificiul perforat să fie ceva mai mic decît diametrul obiectului ce se va introduce.

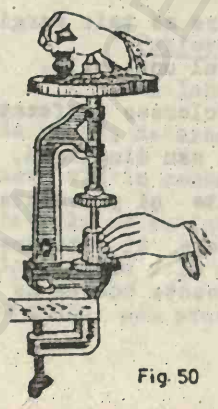


Fig. 50

Pentru a uşura găurirea, se unge locul însemnat pentru perforare cu glicerină sau cu ulei de vaselină. Odată perforat, dopul se şterge de unsoare. Pentru a nu se sparge din cauza frecării, înainte de a fi introdus în dop, obiectul (termometrul sau tubul de sticlă) se umezeşte cu puţină apă sau

cu unsoare folosită la ungerea dopului. Obiectul se introduce prin partea bazei mari a dopului.

BALANȚE. CÎNTĂRIREA

Operația denumită cîntărire se efectuează cu ajutorul balanțelor. Pentru efectuarea determinărilor cantitative, în funcție de necesitatea preciziei, se folosesc diferite tipuri de balanțe.

Din punct de vedere al sensibilității, balanțele pot fi clasificate după cum urmează: balanțe tehnice cu o sensibilitate care poate ajunge pînă la 1.10^{-2} g, balanțe farmaceutice cu o sensibilitate care poate ajunge pînă la 1.10^{-3} g, balanțe analitice cu o sensibilitate de 1.10^{-4} g 5.10^{-5}g, balanțe semimicroanalitice cu o sensibilitate de 1.10^{-5} g, balanțe microanalitice cu o sensibilitate de 1.10^{-6} g, balanțe ultramicroanalitice cu o sensibilitate de 1.10^{-7} g.

In laboratoarele de chimie generală se utilizează obișnuit balanțe tehnice și analitice.

Balanța tehnică

Balanțele tehnice sînt de diferite tipuri și au capacități de cîntărire diferite. O balanță tehnică simplă, la care se pot executa cîntăriri de ordinul centigramelor, este reprezentată în fig.nr.51. Această balanță este compusă dintr-o pîrghie cu brațe egale (1), montată pe un picior central (2). La extremitățile pîrghiei sînt suspendate talerele balanței (3). De pîrghie este fixat un ac indicator (4), care arată devierile balanței la cîntărire, oscilînd în fața unei scale gradate (5).

Cîntărirea. Se verifică starea de echilibru a balanței, apoi obiectul de cîntărit se așează pe talerul din stînga, iar

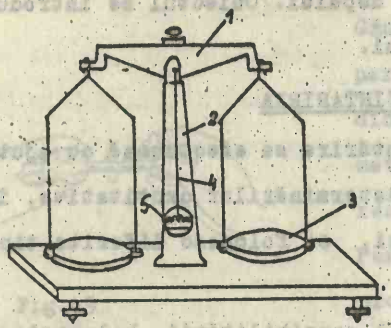


Fig.51

pe talerul din dreapta se pun greutăţi, cu ajutorul pensetei, pînă la echilibrare. Greutatea obiectului este dată de suma greutăţilor de pe platanul drept. Dacă se cîntăresc substanţe friabile sau lichide, întîi se face tara vasului în care se va cîntări şi apoi, după echilibrare, se adaugă materialul de cîntărit, iar pe talerul opus se adaugă greutăţile necesare pînă la stabilirea echilibrului. Substanţele toxice sau rău mirositoare se cîntăresc în nişă.

Balanţa tehno-chimică

Balanţele tehno-chimice sînt de diferite tipuri. Un tip de balanţă tehno-chimică este reprezentată în fig. nr.52. Cu balanţe tehno-chimice se fac cîntăriri pînă la 1 kg. Cîntăririle efectuate cu aceste balanţe au o precizie de 0,01 g. Pentru cîntărire se folosesc greutăţile din trusa de greutăţi a balanţei, care conţine şi subdiviziuni ale gramului, în formă de plăcuţe metalice confecţionate din nichel sau aluminiu şi avînd gravată o cifră care indică greutatea respectivă. Fiecare plăcuţă are un colţ îndoit pentru a fi comodă apucarea cu penseta. Balanţa din figura nr.52 este compusă dintr-o pîrghie cu braţe egale (1), sprijinită la mijloc, prin intermediul unui cuţit (prismă) cu secţiune triunghiulară, pe piciorul balanţei (2); la extremităţile pîrghiei se găsesc două piuliţe

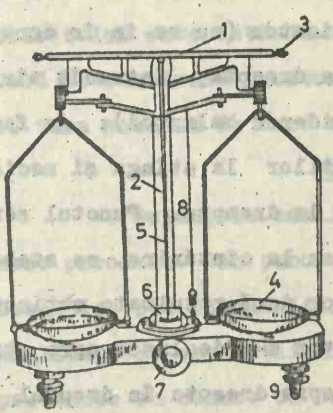


Fig.52

(3) pentru reglarea poziţiei de echilibru a balanţei. La capetele pîrghiei se află două cuţite (prisme) de oţel pe care se sprijină cîrligele (cercei) de care sînt suspendate platanele balanţei (4). Balanţa este prevăzută cu un dispozitiv de închidere şi deschidere (opritor), care poate fi acţionat cu ajutorul unei manivele sau a unui buton (7). De pîrghie este fixat un ac indicator (5) care oscilează în faţa unei scale gradate (6). Balanţa este prevăzută cu un fir cu plumb pentru aprecierea orizontalităţii (8) şi cu două şuruburi (9) pentru reglarea orizontalităţii.

Balanţa se aşează într-un loc fix, pe o masă-consolă.

Cîntărirea. Iniţial, se verifică orizontalitatea balanţei după direcţia firului cu plumb (8) şi starea de echilibru a balanţei, controlîndu-se dacă acul indicator (5) se opreşte în dreptul diviziunii centrale (zero) a scalei gradate (6). Poziţia orizontală a balanţei se realizează prin manevrarea şuruburilor (9), iar starea de echilibru se corectează prin manevrarea piuliţelor (3). Apoi se determină punctul zero al balanţei. Acesta este punctul, respectiv diviziunea de pe scală, în dreptul căreia se opreşte în final acul indicator. Pentru a evita aşteptarea pînă la oprirea oscilaţiilor acului indicator, se procedează astfel pentru stabilirea rapidă a

punctului zero: se ridică încet opritorul la maximum; se înregistrează valorile a două oscilaţii la stînga şi valorile a trei oscilaţii la dreapta ale acului indicator (nu se ia în considerare prima oscilaţie la stînga şi la dreapta, întrucît sînt influenţate de şocul produs la deschiderea balanţei); se face media aritmetică a valorilor oscilaţiilor la stînga şi media aritmetică a valorilor oscilaţiilor la dreapta. Punctul zero al balanţei, de care se va ţine seama la cîntărire, se stabileşte făcînd media aritmetică a celor două rezultate obţinute.

Presupunînd că acul indicator s-a deplasat spre stînga în dreptul diviziunilor 2 şi 3, iar spre dreapta în dreptul diviziunilor 1, 3, 4, se fac următoarele calcule:

$$\frac{2+3}{2} = 2{,}5 \text{ (spre stînga)}; \quad \frac{1+3+4}{2} = 4 \text{ (spre dreapta)}$$

notînd cu semnul minus valoarea medie aritmetice spre stînga şi cu plus valoarea medie spre dreapta şi făcînd media aritmetică a celor două valori, se obţine punctul zero al balanţei.

$$\frac{-2{,}5+4}{2} = +0{,}75$$

Prin urmare, punctul zero al balanţei este diviziunea 0,75 spre dreapta. Dacă însă dorim ca punctul zero să fie chiar în dreptul diviziunii zero depe scală, se va manevra piuliţa (3).

Pentru cîntărire, obiectul de cîntărit se pune pe talerul stîng, iar greutăţile pe talerul din dreapta, balanţa fiind închisă. Apoi se acţionează opritorul şi se observă sensul de mişcare al acului indicator; dacă se înclină spre dreapta, înseamnă că trebuie să se mai adauge greutăţi, iar dacă se înclină spre stînga înseamnă că greutăţile puse sînt prea

mari. In ambele cazuri, se vor scoate sau se vor adăuga greutăţi numai după ce balanţa a fost închisă (oprită). Greutatea obiectului este dată de suma greutăţilor de pe platanul drept. Dacă se cîntăresc substanţe friabile sau lichide, întîi se face tara vasului în care se va cîntări.

Balanţa analitică

Balanţele analitice se folosesc pentru cîntăriri de mare precizie. Din punct de vedere al construcţiei, balanţele analitice pot fi clasificate în următoarele tipuri: balanţe analitice cu oscilaţii libere, balanţe analitice cu amortizare, prevăzute cu camere cu aer care amortizează după scurt timp oscilaţiile balanţei, balanţe cu cutie de greutăţi şi balanţe prevăzute în interior cu greutăţi şi cu un sistem de manevrare a acestora din exterior etc.

Dată fiind diversitatea balanţelor analitice existente în diferite laboratoare, aici nu se va descrie amănunţit un anumit tip de balanţă, ci se va insista mai mult asupra cîntăririi şi asupra regulilor generale de folosire a balanţelor analitice.

In fig.55 sînt reprezentate două tipuri de balanţe analitice : balanţa semiautomată cu oscilaţii amortizate (a) şi balanţa cu un platan (b).

Balanţele analitice sînt aşezate în cutii cu pereţi de sticlă pentru a fi izolate de mişcarea aerului, de respiraţia celui care cîntăreşte etc.

In general, balanţa analitică este formată dintr-o serie de piese comune tuturor tipurilor de balanţe.

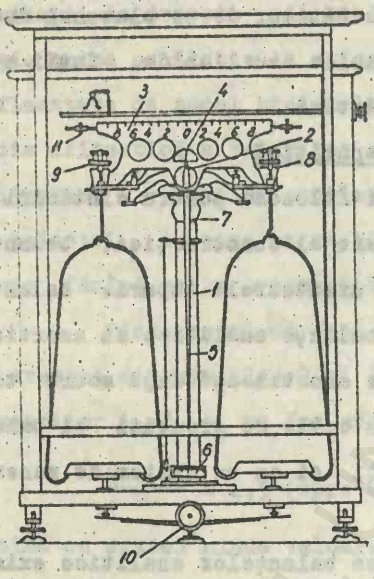


Fig.53

Balanţe cu oscilaţii libere. Un tip de balanţă cu oscilaţii libere este reprezentat în fig. 53. Pe piciorul balanţei (1), care are fixată la partea superioară o platformă mică de agat (2) sau de oţel polizată, se sprijină pîrghia balanţei (3) prin intermediul unui cuţit (prisme) de agat sau de oţel (4) fixat în centrul pîrghiei, perpendicular pe axa ei. De pîrghie, în centrul acesteia, este fixată acul balanţei (5) care, oscilînd în faţa scării gradate (6), indică devierile pîrghiei. In centrul acestei scări este diviziunea zero sau 10, corespunzătoare poziţiei orizontale a pîrghiei, respectiv stării de echilibru a balanţei, iar de o parte şi de alta sînt cîte 10-12 diviziuni. Acul indicator este prevăzut cu o piuliţă (7) prin deplasarea căreia în sus sau în jos sensibilitatea balanţei creşte sau se micşorează. La capetele pîrghiei, la distanţă egală de cuţitul din mijloc, sînt fixate alte două cuţite (8) pe care, prin intermediul unor suporturi (9), se sprijină platanele balanţei. La baza balanţei este fixat dispozitivul de închidere şi deschidere al balanţei (opritorul) (10). La capetele pîrghiei se află cîte o

piuliță (11) pentru reglarea poziției de echilibru a balanței. Pîrghia este gradată. La mijlocul pîrghiei este diviziunea zero, iar la capete diviziunile 10 (scară cu două sensuri, fig. 54A).

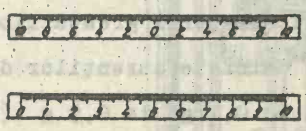


Fig.54

La unele pîrghii diviziunile încep din capătul stîng al pîrghiei și se continuă pînă la zece în capătul drept al acestuia (scară cu un singur sens, fig. 54B). Scara este împărțită în diviziuni și subdiviziuni, care servesc împreună cu călărețul (fig.53) la determinarea greutăților de ordinul miligramelor și a zecimilor de miligram. Pentru deplasarea călărețului dintr-un loc în altul pe pîrghia gradată a balanței, există un dispozitiv special (un cursor), care se manevrează din afară și care se găsește la partea superioară a balanței. Călărețul se prinde în cîrligul acestui dispozitiv, apoi printr-o rotire a butonului dispozitivului, cîrligul se ridică și călărețul se mută unde este necesar. La scara cu două sensuri, greutatea călărețului este de 10 mg.

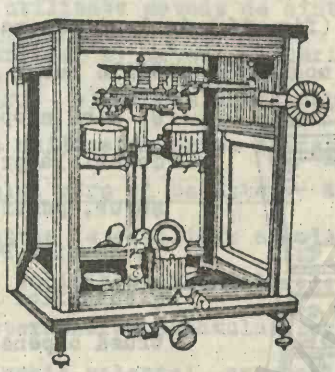
Balanțe aperiodice. Spre deosebire de balanțele cu oscilații libere, la acest tip de balanțe există un dispozitiv de amortizare, care aduce balanța în repaus într-un timp foarte scurt (10-15 secunde). La aceste balanțe cîntăririle se fac mult mai rapid. Amortizarea se realizează cu ajutorul unor pistoane atașate de pîrghia balanței, care se mișcă în interiorul unor cilindri staționari. Gradul de amortizare depinde de spațiul dintre cilindri și de volumul de aer cuprins între aceștia (fig. 55a).

Balanţe cu încărcare controlată extern. La asemenea balanţe punerea şi scoaterea greutăţilor se face prin simpla răsucire a unui buton, fixat în exteriorul cutiei balanţei, ceea ce prezintă avantajul că se evită închiderea şi deschiderea cutiei balanţei în timpul aranjării greutăţilor corespunzătoare şi deci tulburările datorate curenţilor de aer. La asemenea balanţe greutăţile de la 0,1 g la 0,9 g (încărcarea maximă de 1 g) sînt aşezate pe cîrlige manevrate cu ajutorul unui buton, iar greutăţile de 0,01 - 0,09 g (încărcarea maximă de 0,1 g) pe un alt sistem similar. Pentru citirea miligramelor şi fracţiunilor de miligram se foloseşte un sistem optic, care constă dintr-un bec situat în spatele balanţei şi care se aprinde numai la deschiderea acesteia. Fascicolul de lumină emis de acest bec trece printr-o scală transparentă prevăzută cu diviziuni, care este fixată la baza balanţei. Imaginea acestei scări trece printr-o luptă şi este apoi îndreptată printr-un sistem de oglinzi pe ecranul din sticlă mată unde se citesc diviziunile respective (fig. 55a).

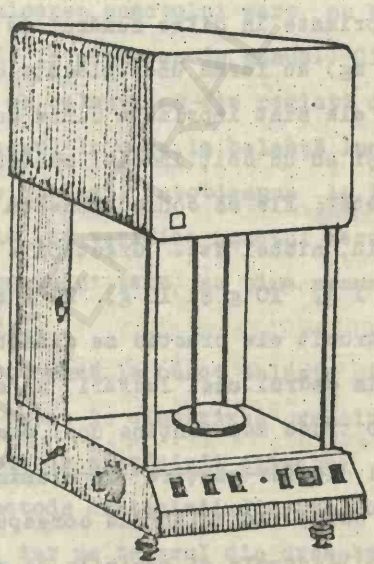
Balanţele cu un platan pot fi cu trei sau cu două cuţite. În fig. 55b este prezentat tipul de balanţă cu un platan.

Balanţe semimicro. Balanţele semimicro sînt prevăzute cu un vernier cu ajutorul căruia se poate citi sutimea de miligram (cinci zecimale).

Microbalanţe. Microbalanţele sînt de asemenea de mai multe tipuri: balanţe cu oscilaţii periodice libere, balanţe aperiodice dotate cu amortizoare ce permit o stabilire rapidă a poziţiei de echilibru, balanţe prevăzute cu un dispozitiv pentru aşezarea automată a greutăţilor etc.



a



b

Fig.55

BCU IASI - LIBRARY UNIVERSITY

Trusa cu greutăţi. Greutăţile analitice se păstrează într-o cutie specială (fig. 56) de lemn sau material plastic, căptuşită cu material moale. Greutăţile sub 1 g au loc special şi sînt acoperite cu o placă de sticlă prevăzută cu un mic şurub, pentru a fi ridicată la nevoie. Pentru manevrarea greutăţilor există la fiecare trusă o pensetă, care are vîrful de os sau material plastic. Greutăţile de ordinul gramelor (1-100) sînt confecţionate dintr-un aliaj nemagnetic. Pe ele sînt imprimate în cifre numărul de grame. Subdiviziunile (10 mg - 500 mg) au forma unor plăcuţe dreptunghiulare sau alte forme; pe ele sînt imprimate cifre care indică greutatea în miligrame şi au un colţ îndoit pentru a putea fi apucate uşor, cu penseta. Ele se confecţionează din acelaşi material, sau din aluminiu, nichel etc. Greutăţile care indică aceeaşi masă (1 g şi 1 g, 10 g şi 10 g, 20 g şi 20 g etc.) trebuie să fie egale. Intrucît ele practic se deosebesc întotdeauna, este indicat ca în cadrul unei lucrări să se folosească aceleaşi greutăţi. O trusă mai conţine unul sau doi cavaleri (călăreţi), confecţionaţi din fir subţire de aluminiu sau de alt metal neoxidabil cu care, la balanţele corespunzătoare (fig.53), se determină miligramele şi zecimile de miligram (de la 10 mg pînă la 0,1 mg).

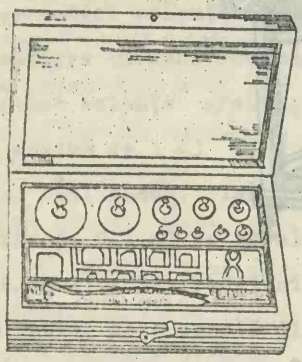


Fig.56

Cîntărirea la balanţa analitică

Cele mai utilizate metode de cîntărire la balanţa analitică sînt următoarele: a) metoda cîntăririi directe, b) metoda dublei cîntăriri, c) metoda substituţiei. Indiferent de metoda de cîntărire utilizată, prima operaţie la cîntărire este determinarea punctului zero al balanţei. Se defineşte "punctul zero" ca fiind poziţia de echilibru a balanţei iar "punctul de repaus" poziţia de echilibru cînd talerele sînt încărcate.

Pentru determinarea punctului zero, se controlează în primul rînd dacă pîrghia balanţei este orizontală. In caz contrar se aduce în poziţie orizontală prin manevrarea şuruburilor de reglare aflate la baza balanţei, verificînd-o cu ajutorul bulei de nivel, întrucît se consideră că balanţa este bine reglată atunci cînd valoarea punctului zero nu se abate mai mult de unadouă diviziuni în plus sau în minus. Cînd apar abateri mai mari, este necesar ca balanţa să fie reglată din nou.

In cazul în care la balanţă lucrează mai multe persoane, aşa cum se întîmplă întotdeauna la lucrările de laborator, fiecare trebuie să verifice punctul zero înainte de cîntărire. De valoarea punctului zero se ţine seama la calcularea rezultatelor cîntăririi.

O dată pusă la punct balanţa şi punctul zero determinat, se poate trece la cîntărirea propriu-zisă.

Metoda cîntăririi directe

In metoda cîntăririi directe, obiectul se aşează pe talerul stîng, iar pe talerul din dreapta se adaugă greutăţi pînă la echilibrare. Această metodă are mai multe variante, care se deosebesc între ele prin modul de determinare a pozi-

ţiei de echilibru a pîrghiei balanţei.

Cîntărirea prin metoda oscilaţiilor. Balanţa fiind blocată, se aşează pe talerul din stînga, la mijloc, obiectul de cîntărit. In centrul talerului din dreapta se aşează o greutate ceva mai mare decît a obiectului de cîntărit (se face în prealabil o cîntărire orientativă la balanţa tehnică), de exemplu 10 g. Atît obiectul cît şi greutăţile se manevrează numai cu penseta.

Se închide uşa balanţei şi se coboară opritorul. Dacă acul balanţei se deplasează spre stînga, înseamnă că greutatea pusă este prea mare. Se blochează din nou balanţa, se deschide uşa, se scoate greutatea şi în locul ei se pune greutatea mai mică în ordine descrescîndă din cutia cu greutăţi, de exemplu 5 g. Dacă aceasta este prea uşoară, ea rămîne pe taler şi se adaugă lîngă ea greutatea imediat următoare în ordine descrescîndă. Operaţia se repetă pînă cînd se ajunge la o greutate cît mai apropiată de cea a obiectului, cînd între două cîntăriri care diferă cu un gram, acul balanţei oscilează spre dreapta la valoare minimă şi spre stînga la valoare maximă. Presupunînd că aceste greutăţi sînt 9 g respectiv 10 g, înseamnă că greutatea obiectului de cîntărit este cuprinsă între 9 şi 10 g.

Se continuă operaţiile în mod asemănător, punînd pe talerul din dreapta greutăţile în formă de plăcuţe - la balanţa cu călăreţ - sau greutăţile în formă de inele prin rotirea butonului de aşezare automată a greutăţilor - la balanţa semiautomată - pînă cînd la două cîntăriri care diferă cu 0,01 g acul se va deplasa spre dreapta la greutatea minimă şi spre

stînga la greutatea maximă. Să presupunem că greutăţile respective sînt 9,23 g şi 9,24 g.

Determinarea celei de a treia şi a patra zecimală, adică a miligramelor şi a zecimilor de miligram, la balanţa semiautomată se face citind pe ecranul optic gradaţia în dreptul căreia se găseşte acul indicator. Presupunînd că valoarea respectivă este 34, înseamnă că obiectul cîntărit are greutatea 9,2334 g.

Pentru determinarea greutăţii exacte la balanţa cu călăreţ se va ţine seama de valoarea punctului zero al balanţei şi de sensibilitatea balanţei respective, aceasta bine înţeles în afară de indicaţiile călăreţului, ale cărui deplasări pe braţul corespunzător al pîrghiei trebuie să se facă cu foarte mare atenţie. Se procedează în modul următor: se aşează călăreţul pe diviziunea corespunzătoare la 5 mg şi apoi se manevrează opritorul pentru a observa oscilaţiile acului balanţei. Dacă acul deviază spre stînga, înseamnă că greutatea pusă este prea mare. Se opreşte balanţa şi se aşează călăreţul pe diviziunea corespunzătoare la 2 mg. Se observă din nou oscilaţiile acului şi dacă de data aceasta acul oscilează spre dreapta, se mută călăreţul pe diviziunea corespunzătoare la 3 mg. Dacă aceasta este poziţia potrivită, se determină punctul de echilibru prin metoda oscilaţiilor (exact ca pentru determinarea punctului zero al balanţei) făcînd media aritmetică a mediilor aritmetice ale oscilaţiilor spre stînga şi ale valorilor oscilaţiilor spre dreapta. Presupunînd că se obţin următoarele valori medii:

la stînga = (7,3 + 7,5 + 7,8)/3 =7,5

la dreapta = (12,4 + 12,3)/2 = 12,3

punctul de echilibru va fi = (7,5 + 12,3)/2 = 9,9

Acest punct de echilibru fiind mai mic decît punctul zero (10,5) determinat pentru balanţa neîncărcată, înseamnă că greutatea de 9,233 g este mai mică decît cea reală şi că, în realitate, obiectul cîntărit este mai greu.

Se mută călăreţul pe diviziunea 4, corespunzătoare în acest caz greutăţii 9,234 g, apoi se coboară opritorul balanţei şi se notează din nou oscilaţiile acului. Presupunînd că se obţin următoarele valori medii: pentru oscilaţiile spre stînga 15,6 iar pentru oscilaţiile spre dreapta 7,2 înseamnă că, de data aceasta, punctul de echilibru =(15,6 + 7,2)/2=11,4 este mai mare decît punctul zero al balanţei şi că greutatea de 9,234 g este mai mare decît a obiectului cîntărit.

Pentru a determina greutatea reală a obiectului cîntărit, deci zecimala a patra, în cazul de faţă, trebuie să se ţină seama şi de sensibilitatea balanţei. Sensibilitatea este egală cu numărul de diviziuni de pe scală, cu care se deplasează acul pentru o încărcătură de 1 mg, sau este numărul de miligrame necesar pentru o deviere a acului cu o diviziune. In cazul de faţă, diferenţa între punctele de echilibru corespunzătoare greutăţii mai mari (9,234 g) şi mai mici (9,233 g), adică 11,4 - 9,9 = 1,5 diviziuni ale scării, reprezintă sensibilitatea balanţei faţă de supraîncărcarea de 1 mg. Ţinînd seama de faptul că între punctul de echilibru al greutăţii mai mici şi punctul zero al balanţei există diferenţa 10,5 - 9,9 = = 0,6 diviziuni, se face următorul raţionament: deoarece 1,5

diviziuni corespund la 1 mg, 0,6 diviziuni vor corespunde numărului de miligrame (în cazul de faţă zecimilor de miligram) ce trebuie adăugate numărului de 9,233 g pentru a determina greutatea reală a obiectului respectiv.

1,5 div ..... 1 mg
0,6 div ..... X mg

de unde

$$X = \frac{1 \cdot 0,6}{1,5} = 0,4 \text{ mg}$$

Prin urmare greutatea reală a obiectului cîntărit este:

9,233 + 0,0004 = 9,2334 g

Rezultatele cîntăririlor se notează cu deosebită grijă în caietul de lucrări. După terminarea cîntăririi se vor scoate în primul rînd greutăţile în ordine descrescătoare se vor pune direct în cutia cu greutăţi, se va nota valoarea fiecăreia în caiet şi apoi se va scoate obiectul cîntărit. Atît greutăţile cît şi obiectul de cîntărit se manevrează numai cu pensета, numai prin uşile laterale ale balanţei, balanţa fiind blocată (închisă). Este strict interzisă lăsarea greutăţilor pe taler.

Din exemplul considerat rezultă clar că folosirea balanţelor semiautomate este mai avantajoasă, deoarece timpul de cîntărire se reduce simţitor şi precizia lor este mai mare.

Cîntărirea substanţelor chimice

Substanţele care nu sînt afectate prin expunere la aer, pot fi cîntărite pe sticlă de ceas. In acest scop se cîntăreşte iniţial sticla de ceas curată şi uscată; apoi se scoate de pe talerul balanţei şi se adaugă pe ea, cu o spatulă sau linguriţă, porţiuni din substanţă, de preferat sub formă de pulbere. Se cîntăreşte apoi sticla de ceas cu substan-

ţa şi dacă este cazul, se adaugă sau se scoate substanţa în aceleaşi condiţii (sticla de ceas fiind scoasă din balanţă) pînă la greutatea dorită.

Substanţele chimice afectate de umezeală, de oxigenul atmosferic, dioxidul de carbon etc., se cîntăresc în fiole de cîntărire. Dacă proba a fost uscată, trebuie păstrată într-o fiolă închisă, care este ţinută într-un exicator pînă la cîntărire. Precipitatele higroscopice, sau care absorb dioxid de carbon din aer, se cîntăresc cît se poate de repede, uneori introduse cu creuzetul într-o fiolă cu dop dat.

Substanţele lichide se cîntăresc în fiole închise. In acest caz se cîntăreşte mai întîi fiola şi dopul, apoi se scoate fiola din cutia balanţei, se introduce în ea o cantitate aproximativă de lichid cu o pipetă şi se cîntăreşte. Se transvazează lichidul din fiolă în vasul de lucru şi se cîntăreşte din nou fiola golită. Prin diferenţă se află cantitatea de substanţă lichidă luată în lucru.

Reguli de cîntărire

- Balanţa nu se încarcă niciodată peste sarcina maximă indicată de constructor.

- Pe talerul balanţei nu se aşează obiecte calde, fierbinţi sau reci. Obiectul de cîntărit trebuie să aibă temperatura camerei unde se face cîntărirea, iar aceasta trebuie să corespundă temperaturii de reglare a balanţei. După introducerea obiectului în balanţă, înainte de cîntărire, se aşteaptă 30 secunde pînă la 1 minut ca acesta să capete temperatura interiorului balanţei.

- Inainte de verificarea punctului zero este bine ca talerele balanţei să fie şterse cu o pană degresată, mai ales atunci cînd la aceeaşi balanţă lucrează mai multe persoane.

- Inaintea cîntăririi, ca şi după aceasta, trebuie să se verifice punctul zero.

- Aşezarea obiectului de cîntărit şi a greutăţilor pe talerele balanţei, se face numai după ce aceasta a fost blocată cu ajutorul opritorului.

- Aducerea substanţei supuse cîntăririi pe sticla de ceas, sau în fiolă, se face numai după ce sticla de ceas, respectiv fiola au fost scoase din cutia balanţei.

- După aşezarea obiectului şi a greutăţilor, uşile cutiei balanţei se închid şi abia după aceea începe cîntărirea.

- Deschiderea şi închiderea opritorului balanţei se face lent şi continuu.

- Trebuie să se evite oscilaţia talerelor balanţei. Pentru aceasta este necesar ca obiectele relativ grele (creuzet, fiolă, greutăţi) să fie puse pe cît posibil în mijlocul talerului; dacă totuşi la deschiderea balanţei talerele oscilează, este necesar să o închidem încet apoi să o deschidem. Operaţia se repetă de cîteva ori pînă ce talerele nu mai oscilează.

- Greutăţile din trusă se manevrează numai cu pensета şi în nici un caz cu mîna, iar obiectul de cîntărit se ia cu o altă pensetă sau cu cleşte special.

- Greutăţile se păstrează numai în cutiile lor; pe măsură ce sînt scoase de pe talerul balanţei se pun la locul

corespunzător fiecăreia.

- Citirea rezultatelor cîntăririi se face după locurile goale din cutia de greutăţi şi se verifică apoi aceasta la aşezarea greutăţilor la locul lor.

- Cutia cu greutăţi se ţine deschisă numai în timpul aşezării greutăţilor pe talerul balanţei sau cînd ele se pun la loc; în restul timpului cutia trebuie să fie închisă.

- Călăreţul trebuie scos de pe pîrghia balanţei după ce s-a terminat cîntărirea, rămînînd suspendat de cîrligul dispozitivului, respectiv, iar la urmă se pune în cutia respectivă.

- După terminarea cîntării se scot greutăţile şi călăreţul, se curăţă talerele cu pana şi apoi se închid uşile cutiei balanţei.

- Toate cîntăririle în cadrul unei analize (cîntărirea probei şi a precipitatului), sau în cazul unui grup de analize ale aceleaşi probe, se fac la aceeaşi balanţă şi cu aceeaşi cutie de greutăţi.

BCU IASI CENTRU VECHI LIBRARY

SEPARAREA COMPONENTILOR DINTR-UN AMESTEC. PURIFICAREA SUBSTANTELOR

Substanţele care se găsesc în natură ca atare şi mai ales produsele naturale care se obţin din plante, animale sau fermentaţii, precum şi produsele care se obţin în sinteza de laborator, sînt de obicei amestecuri de substanţe, uneori greu de separat sau de purificat. Separarea componenţilor din amestec are importanţă în industrie, în cercetarea ştiinţifică, precum şi în cazul lucrărilor de laborator ale studenţilor, unde substanţele supuse cercetării precum şi reactivii care se folosesc în acest scop trebuie să fie cît se poate de pure. In acest sens, separarea unei substanţe dintr-un amestec reprezintă în acelaş timp şi purificarea substanţei respective.

Criteriile de puritate ale unei substanţe sînt următoarele: a) posedă o compoziţie chimică bine definită, indiferent de modul de obţinere şi b) proprietăţi fizice invariabile, în condiţii identice (în aceleaşi condiţii au acelaşi punct de topire, acelaşi punct de fierbere, aceeaşi densitate etc.).

In amestecuri, fiecare dintre substanţele componente îşi păstrează toate proprietăţile specifice şi pe baza lor pot fi separate unele de altele, în anumite condiţii.

Separarea (purificarea) substanţelor se face prin diferite metode de lucru bazate pe anumite proprietăţi ale substanţelor, în raport cu care pot fi clasificate astfel:

a) Metode bazate pe proprietăţi fizice şi fenomene fizice: metode mecanice de separare (sedimentarea, decantarea, filtrarea, separarea prin membrane etc.); metode de separare

bazate pe volatilitate (sublimarea, distilarea); metode de separare bazate pe cristalizare (cristalizarea dintr-o topitură, cristalizarea cu ajutorul solvenţilor); metode de separare bazate pe solubilitate selectivă (extracţia cu solvenţi, cromatografia de repartiţie etc.); metode de separare bazate pe absorbţie (cromatografia de absorbţie etc.).

b) Metode bazate pe proprietăţi chimice şi fenomene chimice, precum şi metode bazate pe procese biochimice.

Alegerea metodei de separare (purificare) se face în funcţie de starea de agregare a substanţei urmărite (a componenţilor amestecului), de natura şi stabilitatea sa, de natura amestecului în care se găseşte (omogen sau eterogen), de proveniență şi deci de impurităţile probabile pe care le conţine, iar uneori şi de proporţia componenţilor în amestec.

Intr-un amestec omogen sau eterogen se pot găsi componente gazoase, lichide şi solide. Separarea şi izolarea lor în stare de puritate se poate realiza cu ajutorul metodelor menţionate, ca de exemplu:

- separarea gazelor de lichide şi de solide se realizează prin ridicarea temperaturii, dat fiind că solubilitatea lor scade la încălzire (de exemplu, eliminarea dioxidului de carbon şi a oxigenului din apă, se face prin fierberea prelungită a acesteia, atunci cînd este nevoie de apă lipsită de gazele respective). Purificarea mai departe a amestecurilor de substanţe gazoase, izolate din lichide şi solide, se realizează prin metode fizice şi chimice speciale;

- separarea lichidelor de solide se realizează prin decantare, filtrare, centrifugare, extracţie etc. (în cazul unui

amestec eterogen), sau prin evaporare, distilare etc. (în cazul unui amestec omogen);

- separarea lichidelor între ele se realizează cu ajutorul pîlniei de separare (în cazul lichidelor nemiscibile şi de densităţi diferite, deci în cazul unui amestec eterogen), sau prin distilare (în cazul lichidelor miscibile, deci a unui amestec omogen) etc.;

- separarea solidelor între ele se realizează prin cristalizare, extracţie, sublimare etc.

Separarea componenţilor dintr-un amestec eterogen

Spre deosebire de amestecul omogen, care are aceeaşi compoziţie şi aceleaşi proprietăţi în toată masa sa (de exemplu, o soluţie de sare sau de zahăr în apă), amestecul eterogen este format din cel puţin două părţi omogene numite faze, între care există suprafeţe de demarcaţie netă, la nivelul cărora proprietăţile variază brusc de la o fază la alta (de exemplu, sistemul apă-ulei).

Separarea componenţilor dintr-un amestec eterogen solid-lichid

In cazul unui amestec eterogen solid-lichid, componenţii se pot separa prin sedimentare, decantare, centrifugare şi prin filtrare.

Sedimentarea şi decantarea

Datorită gravitaţiei, într-un sistem eterogen solid-lichid are loc o aranjare a componentelor aflate în suspensie în lichid, după densitatea lor. Substanţa solidă cu densitatea cea mare se depune pe fundul vasului (sedimentare), urmată de altele

cu densitate din ce în ce mai mică, iar lichidul rămîne deasupra, putînd fi separat de sediment prin transvazare în alt vas fie prin înclinarea uşoară a primului vas şi deversare încetă (decantare), fie prin sifonare. Sedimentarea şi decantarea sînt două operaţii consecutive folosite în diverse domenii. De exemplu, în instalaţiile de purificarea apei o primă operaţie este sedimentarea şi decantarea.

In laborator, aceste două operaţiuni consecutive se aplică atunci cînd, datorită diferenţei de densitate şi acţiunii gravitaţiei, faza solidă se depune pe fundul vasului (sedimentare), iar deasupra rămîne lichidul limpede care se poate transvaza în alt vas (decantare).

Materialul necesar: cretă pisată sau nisip etc., apă, două pahare Berzelius, baghetă de sticlă.

Fig. 57.

Modul de lucru. Intr-un pahar Berzelius cu apă se introduce cretă pisată sau altă substanţă fărămiţată şi insolubilă în apă; se aşteaptă ca substanţa solidă să se depună la fund şi apoi lichidul limpede de deasupra sedimentului se decantează într-un alt pahar, cu ajutorul unei baghete de sticlă (fig. 57).

Centrifugarea

Centrifugarea uşurează şi grăbeşte sedimentarea unui solid fin pulverizat dintr-o suspensie, prin acţiunea forţei centrifuge. Metoda se aplică mai ales în cazul în care greutatea

particulelor solide nu este suficient de mare pentru a se putea depune repede sub acţiunea gravitaţiei, sau cînd amestecul solid-lichid se separă greu prin filtrare. Există diferite tipuri de centrifugă: de mînă, electrică cu turaţie redusă fig.58, sau cu turaţie foarte mare.

Centrifugă ungiulară

Fig.58

Modul de lucru. Se introduce amestecul solid-lichid în eprubetele de centrifugare, care apoi se echilibrează la o balanţă comparativă specială sau la o balanţă tehnică. Nivelul suspensiei din eprubete trebuie să fie cu circa 10 mm mai jos de marginea lor. Eprubetele astfel echilibrate se introduc în locaşurile metalice şi apoi se pune în mişcare centrifuga. Cînd substanţa solidă s-a depus la fundul eprubetelor, centrifuga se lasă să se oprească singură. Se scot eprubetele, iar lichidul de deasupra se decantează sau se îndepărtează cu ajutorul unei pipete.

Precipitatele se pot spăla tot prin centrifugare. Pentru aceasta, după îndepărtarea lichidului de deasupra, se introduce lichidul de spălare, se amestecă cu o baghetă, apoi eprubetele se echilibrează din nou cu ajutorul balanţei şi se centrifughează.

Pentru experienţă se poate folosi o suspensie de sulfat de bariu, care se obţine prin tratarea unei soluţii de clorură de bariu cu acid sulfuric sau cu o soluţie de sulfat de calciu, conform reacţiilor:

$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\ HCl$; $BaCl_2 + CaSO_4 = BaSO_4 + Ca\ Cl_2$

Reguli generale la folosirea centrifugelor. Pentru asigurarea unei bune şi îndelungate funcţionări a centrifugelor trebuie să se respecte anumite reguli cu caracter general, dintre care cele mai importante sînt următoarele:

- centrifugele trebuie menţinute într-o stare de perfectă curăţenie;

- eprubetele cu suspensie de centrifugat trebuie echilibrate cît mai exact, în cazul centrifugării îndelungate a dizolvanţilor volatili, pentru a nu se perturba echilibrul, se acoperă eprubetele cu dopuri rezistente şi bine aplicate;

- centrifuga nu poate fi pusă în mişcare decît după punerea capacului de protecţie; nu este permis să se scoată capacul înainte de oprirea centrifugei;

- la pornirea centrifugei trebuie să se respecte regimul turaţiilor recomandate în instrucţiuni şi să nu se solicite turaţii mai mari, chiar dacă dispozitivele de pornire ar permite aceasta;

- deoarece dispozitivele de prindere a eprubetelor sînt dimensionate pentru a rezista la o anumită sarcină, nu este permisă încărcarea eprubetelor cu orice material, a cărui greutate specifică întrece prescripţiile date de instrucţiuni;

- nu este permisă folosirea unei centrifuge la care s-au constatat defecţiuni cît de mici, ca bătăi mici în timpul funcţionării, deformarea tecilor eprubetelor etc.

Filtrarea

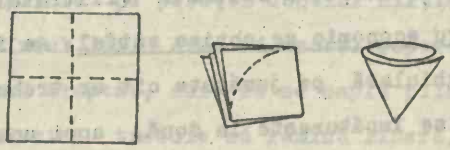
O filtrare se poate executa cu ajutorul unei pîlnii de sticlă, porţelan etc. Pîlniile obişnuite de sticlă cu tubul de scurgere cu acelaşi diametru pe toată lungimea lui, sau puţin subţiate la extremitate, se numesc pîlnii calitative. Pîlniile care au o gîtuitură în interior, ceva mai jos de vîrful conului pîlniei, au avantajul de a mări viteza filtrării şi, întrucît servesc în special pentru filtrări cantitative, se mai numesc şi pîlnii cantitative.

Mărimea pîlniei şi a filtrului se alege după cantitatea componentului solid.

Confecţionarea unui filtru de hîrtie

Filtrul de hîrtie poate fi simplu, cutat (plisat, creţ), sau economic.

Un filtru simplu se confecţionează astfel: se ia o hîrtie de filtru în formă de pătrat (fig. 59 a) cu latura aproximativ de două ori mai mare decît diametrul pîlniei, se îndoaie în patru, se taie rotund cu foarfecele marginile libere ale hîrtiei, rezultînd un sfert de cerc cu patru foi (fig. 59 b); despărţind o foaie, se deschide un con asemănător cu pîlnia în care se va aşeza (fig. 59 c). Filtrul trebuie să adere bine la pîlnie, iar marginea filtrului trebuie să fie ceva mai jos de marginea pîlniei (pînă la circa 1 cm în funcţie de mărimea pîlniei).



a. b. c.

Fig. 59

Dacă unghiul conului de hîrtie este mai mare sau mai mic decît al pîlniei, atunci a doua îndoitură a filtrului se potriveşte aşa fel, încît la întrebuinţare, filtrul să adere perfect de pîlnie, fără să facă cute.

Un filtru cutat (plisat, creţ) se obţine astfel: se îndoaie hîrtia ca pentru un filtru simplu, se taie marginile de prisos, după care se desface în semicerc (fig.60); apoi de-a lungul unei jumătăţi de diametru (rază) se îndoaie hîrtia în cute (pliseuri) înguste, schimbînd sensul îndoiturii în mod succesiv pînă se ajunge la cealaltă parte a diametrului, iar hîrtia are aspectul unui evantai dublu. Despărţind cele două părţi ale evantaiului, hîrtia ia forma unei pîlnii încreţite, care se aşează pe o pîlnie obişnuită de sticlă. Filtrele creţe au o suprafaţă de filtrare mai mare şi se folosesc mai ales pentru

Fig.60

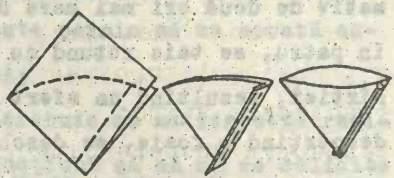


Fig.61

filtrarea precipitatelor voluminoase şi gelatinoase, sau atunci cînd interesează numai soluţia filtrată (filtratul).

Un filtru economic se obţine astfel: se ia o hîrtie de filtru dreptunghiulară pe jumătate cît ar trebui pentru un filtru obişnuit, se împătureşte în două, apoi una din margini se îndoaie astfel încît să se obţină un pătrat; se taie rotund ca la celelalte două filtre (fig. 61). Filtrul economic nu se

foloseşte la lucrări cantitative.

Filtrarea la presiune normală

Filtrarea la temperatura obişnuită

Materialul necesar. Amestecul lichid-solid ce urmează a fi separat prin filtrare, pahar Berzelius, pîlnie de sticlă, baghetă de sticlă, filtru de hîrtie potrivit pentru pîlnia respectivă sau alt material filtrant, recipient pentru filtrat, stativ, inel cu mufă.

Modul de lucru. Se prinde inelul de stativ, în care se fixează pîlnia, în pîlnie se introduce hîrtia de filtru, sub pîlnie se aşează recipientul (de exemplu un pahar) în care se va culege filtratul; în timpul filtrării, coada pîlniei trebuie să atingă peretele paharului, dar nu şi suprafaţa filtratului (fig. 62).

Filtrarea se începe după ce componentul solid s-a depus pe fundul vasului în care se găseşte amestecul lichid-solid, ce urmează să fie supus filtrării.

Se umezeşte filtrul cu lichidul respectiv pentru ca să adere bine la pîlnie şi apoi se începe filtrarea: se trece pe filtru întîi lichidul limpede de deasupra precipitatului (prin decantare), sprijinind marginea paharului din care se face decantarea pe o baghetă de sticlă, îndreptată spre peretele pîlniei (fig.62). In felul acesta, lichidul se prelinge de-a lungul baghetei şi curge în pîlnie pe pereţii conului hîrtiei de filtru şi nu direct spre vîrful lui, evitînd astfel ruperea filtrului. Lichidul se toarnă treptat, fără să se umple pîlnia (circa 1 cm de la marginea hîrtiei trebuie să rămînă liberă). Cînd deasupra reziduului a rămas un strat de lichid de 10-20 mm, se

agită amestecul şi se aduce pe filtru, turnînd pe baghetă şi respectînd aceleaşi precauţii. Spălarea reziduului pe filtru se face cu lichidul respectiv însă pur. (de exemplu, dacă componentul lichid al amestecului supus filtrării este apa, atunci componentul solid se va spăla pe filtru cu apă distilată). Se preferă spălarea repetată cu cantităţi mici de lichid, unei singure spălări cu o cantitate mai mare de lichid.

Fig.62

Ca exerciţiu, se poate efectua separarea prin filtrare a unui precipitat de lichidul care a servit ca mediu de reacţie pentru obţinerea lui. De exemplu, separarea precipitatului cristalin de oxalat de calciu, obţinut prin tratarea unei soluţii de clorură de calciu cu o soluţie de oxalat de amoniu, conform reacţiei:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 + 3\ H_2O = CaC_2O_4 \cdot 3\ H_2O + 2\ NH_4Cl$$

Pentru aceasta, se introduce într-o eprubetă 3-5 ml soluţie de clorură de calciu, se adaugă o soluţie de oxalat de amoniu, se agită puţin eprubeta şi apoi se lasă în repaus pentru depunerea oxalatului de calciu format, după care se filtrează.

Filtrarea la temperatură scăzută

Pentru filtrarea lichidelor la temperaturi joase se poate folosi dispozitivul din fig.63, format dintr-un flacon cu fundul tăiat, răcirea realizîndu-se cu ghiaţă sau cu un amestec răcitor. Pîlnia poate fi acoperită cu o sticlă de ceas plină cu ghiaţă.

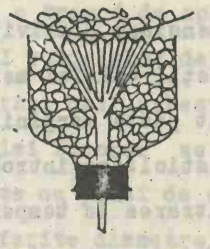


Fig.63

Filtrarea la cald

Filtrarea la cald este necesară în cazul separării din amestec a două substanţe solide cu ajutorul unui solvent în care una din ele este solubilă la încălzire. Filtrarea la cald se practică şi la recristalizări (vezi pg.61), pentru a evita răcirea soluţiei şi depunerea cristalelor pe filtru şi pe coada pîlniei.

Materialul necesar. Pîlnie specială de metal cu pereţi dubli (fig.64), pîlnie de sticlă adaptabilă la pîlnia metalică, hîrtie de filtru, bec de gaz, recipient pentru filtrat, baghetă de sticlă, stativ cu clemă.

Pîlnia metalică cu pereţii dubli este prevăzută cu un tub lateral pentru încălzire şi cu un orificiu în partea de

sus, pentru introducerea apei (fig.64).

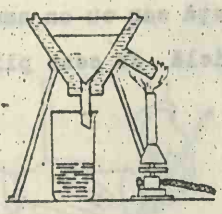


Fig.64

Modul de lucru. Se fixează pîlnia metalică pe un trepied special, sau se prinde cu o clemă în stativ. In spațiul dintre pereții dubli se introduce apă fără a se umple. In pîlnia metalică se așează o pîlnie de sticlă de dimensiuni potrivite, ca să adere de pereții pîlniei metalice și să nu treacă mult peste marginile ei. In pîlnia de sticlă se introduce un filtru simplu, în mod identic ca pentru filtrarea la temperatură obișnuită. Sub tubul lateral se așează un bec de gaz și se încălzește apa introdusă între pereții pîlniei.

Lichidul supus filtrării se încălzește în prealabil pînă la fierbere, iar filtrarea se începe în momentul cînd apa aflată între pereții pîlniei metalice începe să fiarbă.

Dacă lichidul de filtrat nu este inflamabil, becul de gaz va arde tot timpul duratei filtrării. Dacă însă lichidul este inflamabil, filtrarea se poate începe numai după stingerea becului, reînoindu-se la nevoie apa fierbinte din pîlnia metalică cu alta, care a fost încălzită în prealabil departe de locul experienței.

Filtrarea la presiune scăzută (în vid)

Filtrarea la presiune scăzută (la vid) prezintă avantajul că se poate face mai repede decît prin celelalte metode (datorită micșorării presiunii sub filtru și în vasul de colectare a filtratului) și că permite o separare aproape completă a fazei solide de faza lichidă.

Materialul necesar. Pîlnie specială Büchner (fig.65 a,b) confecţionată din porţelan sau sticlă, sau alt tip de pîlnie adecvată; rondelă de hîrtie de filtru care se potriveşte exact pe placa găurită a pîlniei Büchner, vas de trompă, vas de siguranţă, tuburi de cauciuc cu pereţi groşi pentru vid, dopuri care să închidă etanş, o trompă de apă sau o pompă de vid.

In locul rondelelor de hîrtie de filtru se poate folosi alt material filtrant ca: azbest, celuloză, vată de sticlă etc., iar în locul pîlniei Büchner se pot folosi pîlnii sau creuzete de sticlă prevăzute cu plăci de sticlă poroasă (în loc de placă perforată) cu diferite diametre ale porilor (fig.66 a), sau creuzete din porţelan cu placă poroasă (fig.66 b). Filtrele de sticlă poroasă prezintă avantajul că sînt rezistente faţă de soluţii puternic acide.

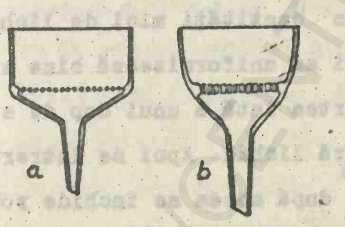


Fig.65

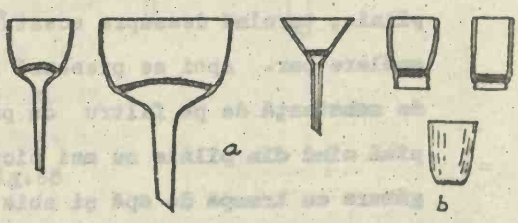


Fig.66

Modul de lucru. Pîlnia pentru filtrare la vid se fixează etanş prin intermediul unui dop de cauciuc la vasul de trompă, care se pune în legătură cu un vas de siguranţă, iar acesta din urmă cu o trompă de apă (fig 67).

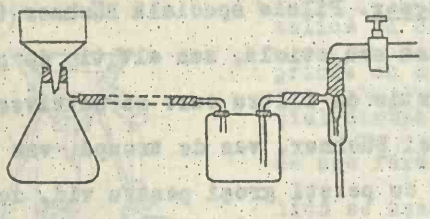


Fig.67

După montarea instalaţiei de filtrare, se aşează pe fundul pîlniei rondela de hîrtie de filtru, se umectează cu lichidul respectiv şi apoi se pune în funcţiune trompa, deschizînd robinetul de apă. In acest moment hîrtia de filtru se lipeşte etanş pe fundul pîlniei, realizîndu-se etanşeitatea aparaturii. Se începe filtrarea, turnînd continuu şi în porţiuni mici, de-a lungul unei baghete de sticlă amestecul de separat şi urmărind ca precipitatul să fie distribuit uniform pe suprafaţa filtrantă, iar nivelul filtratului din vasul de trompă să nu ajungă la tubulura laterală, ci pînă la maximum 1-3 cm sub deschiderea acestui tub.

După terminarea filtrării se spală produsul solid din pîlnie, turnînd deasupra acestuia cantităţi mici de lichid de spălare pur. Apoi se presează şi se uniformizează bine startul de substanţă de pe filtru cu partea lată a unui dop de sticlă, pînă cînd din pîlnie nu mai picură lichid. Apoi se întrerupe legătura cu trompa de apă şi abia după aceea se închide robinetul de apă (altfel, prin scăderea presiunii, apa pătrunde în instalaţie).

Se scoate pîlnia, iar produsul de pe filtru se trece pe o sticlă de ceas fie cu ajutorul unei spatule, fie prin suflarea bruscă de aer prin coada pîlniei şi apoi se pune la uscat (v.pag.111).

Separarea componenţilor dintr-un amestec eterogen lichid-lichid

Separarea lichidelor nemiscibile cu pîlnia de separare

Separarea a două sau mai multe lichide nemiscibile de densităţi diferite, se poate realiza prin decantare cu ajutorul unei pîlnii speciale, numită pîlnie de separare. Metoda se bazează pe faptul că lichidele nemiscibile, în stare de repaus, se separă între ele pe baza diferenţei lor de densitate sub acţiunea gravitaţiei.

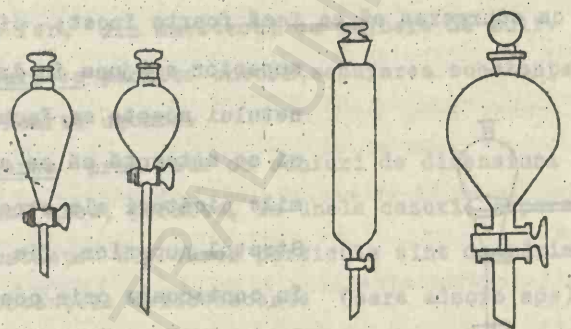


Fig.68

Pîlniile de separare sînt recipiente de sticlă de formă sferică, cilindrică, ovală, sau în formă de pară (fig.68), prevăzute la partea superioară cu un dop cu slif, iar la partea inferioară cu un robinet, după care urmează o ţeavă de scurgere (coada pîlniei).

Materialul necesar. Amestec de benzină şi apă, sau de apă şi undelemn etc.; pîlnie de separare, stativ cu inel, două recipiente (flacoane Erlenmayer).

Modul de lucru. Amestecul de lichide nemiscibile se introduce în pîlnia de separare astfel ca să ocupe cel mult 2/3 din volumul pîlniei. Conţinutul pîlniei se agită bine de cîteva ori, ţinîndu-o cu amîndouă mîinile (de gît şi de dop cu mîna dreaptă, de coadă şi de robinet cu mîna stîngă); apoi pîlnia se aşează pe inelul fixat de stativ (fig.69). După ce se stabileşte o linie netă de separaţie între cele două lichide, se scoate dopul şi apoi se deschide uşor robinetul, pentru ca lichidul care formează stratul inferior să se scurgă sub forma unei suviţe subţiri în recipient. Cînd stratul superior a ajuns la o distanţă foarte mică de robinet, robinetul se închide pe jumătate, pentru ca scurgerea să se facă foarte încet; cînd stratul superior a ajuns în dreptul robinetului acesta se închide complet şi se aşteaptă să se scurgă ultimile picături ale stratului inferior. Stratul superior, fie că se scurge în continuare prin coada pîlniei într-un alt recipient, fie că se evacuează (se scurge) prin gîtul pîlniei.

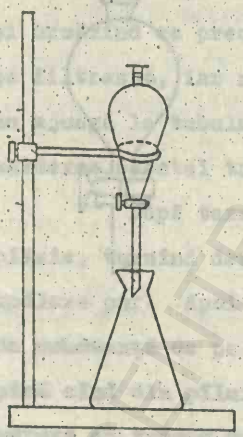


Fig.69

Separarea componenţilor dintr-un amestec eterogen solid-solid

Pentru separarea componenţilor dintr-un amestec eterogen solid-solid, în practica de laborator, se folosesc diferite

procedee: triajul, vînturarea, cernerea, procedeul magnetic, dizolvarea selectivă, cristalizarea fracţionată, sublimarea etc.

Triajul permite separarea în unele cazuri a unui amestec de substanţe cu aspect diferit ca formă cristalină, culoare etc. Se execută cu mîna sau cu ajutorul unei pensete, folosind la nevoie o lupă.

Triajul magnetic permite separarea substanţelor feromagnetice sau paramagnetice de substanţele diamagnetice cu ajutorul unui magnet, sau al unui electromagnet.

Pentru acesta se poate face separarea cu un magnet a piliturii de fer, din amestecul cu pulbere de sulf.

Vînturarea permite uneori separarea substanţelor solide de impurităţi foarte uşoare.

Cernerea prin site cu ochiuri de dimensiuni potrivite, din ce în ce mai mici, permite, în unele cazuri, separarea unui amestec de substanţe ale căror particule sînt de mărimi diferite. Nu se cern substanţele delicvescente (care adsorb apa).

Dizolvarea selectivă

Această metodă se poate aplica în cazul în care se găseşte un solvent potrivit pentru unul sau pentru o parte din componenţii amestecului.

Materialul necesar. Amestec de substanţe solide solubile în solvenţi diferiţi, solvenţii potriviţi; pahar Berzelius, baghetă de sticlă, dispozitiv de filtrare, hîrtie de filtru, mojar.

Modul de lucru. Intr-un pahar sau într-un flacon de mărime potrivită se introduce amestecul solid care, în prealabil, a fost fărămiţat într-un mojar; se adaugă solventul po-

trivit pentru componentul urmărit şi se agită energic cu o baghetă de sticlă. Apoi se filtrează printr-un filtru umezit în prealabil cu solventul pur. Prin evaporarea solventului, din filtrat se separă produsul urmărit.

Pentru exerciţiu, se poate efectua separarea sulfului dintr-un amestec pămîntos, prin dizolvare cu sulfură de carbon. Sulful va trece în filtrat, iar restul impurităţilor vor rămîne pe filtru. Prin evaporarea la nişă a solventului, se obţine sulful cristalizat în sistemul ortorombic.

Observaţii. Sulfura de carbon este foarte volatilă şi foarte inflamabilă. De aceea, cînd se lucrează cu acest solvent, becurile de gaz trebuie să fie stinse.

Cristalizarea fracţionată

Acest procedeu se aplică uneori la separarea unui amestec de substanţe solide, a căror solubilitate într-un dizolvant este diferită. Insă, tehnica de lucru fiind în general laborioasă, cristalizarea fracţionată se foloseşte rar, putînd fi înlocuită cu succes de metoda cromatografică (v.pg. 96).

Practic, cristalizarea fracţionată se realizează prin recristalizare succesivă, prin îndepărtarea treptată a dizolvantului, prin răcire treptată şi prin separarea fracţionată din soluţie.

Modul de lucru. După caz se poate folosi unul din procedeele următoare, care se bazează pe modificarea gradului de saturaţie al soluţiei: a) prin evaporarea treptată a dizolvantului, b) prin răcirea treptată a soluţiei. Rezultă diferite fracţiuni de cristale în ordinea creşterii solubilităţii lor.

a) Amestecul dat se introduce într-un vas de mărime potrivită, se adaugă dizolvantul în porţiuni mici, sub agitare, pînă se obţine o soluţie clară. Eventualele urme de impurităţi insolubile se îndepărtează prin filtrare, iar filtratul se încălzeşte şi se evaporă treptat; pe măsură ce se separă din soluţie în stare cristalină, componenţii se îndepărtează prin filtrare la cald.

b) Se face o soluţie saturată a amestecului la fierbere şi apoi se lasă soluţia să se răcească treptat, îndepărtînd de fiecare dată, prin filtrare, componenţii care se separă pe parcurs.

Intrucît îndepărtarea componenţilor prin filtrare se face înainte de a cristaliza cantitativ, fiecare fracţiune se îmbogăţeşte într-un anumit component; abia prin repetarea operaţiei de cîteva ori, în unele cazuri aceştia se pot separa perfect.

Purificarea substanţelor solide prin recristalizare

Purificarea substanţelor prin această metodă se bazează pe proprietatea cristalelor de a nu include substanţe străine, în momentul formării lor.

Recristalizarea din solvenţi

Purificarea substanţelor solide prin recristalizare din solvenţi se bazează pe faptul că solubilitatea într-un solvent oarecare creşte în general cu temperatura, fiind mai mare la temperatura de fierbere a amestecului respectiv decît la temperatura obişnuită. Cu cît diferenţa de solubilitate la cald şi la rece a unei substanţe este mai mare cu atît solventul respectiv este mai potrivit pentru cristalizare. Metoda constă în dizolva-

rea într-un solvent potrivit, purificarea soluției prin filtrare și izolarea din filtrat a substanței sub formă de cristali, separați prin răcire, prin concentrarea, sau prin schimbarea componenței solventului.

Pentru alegerea celui mai potrivit solvent se încearcă solubilitatea substanței date în diferiți solvenți, încălzind la fierbere, în eprubetă, probe mici de substanță și apoi observînd comportarea la răcire.

Solvenții mai des folosiți pentru recristalizarea substanțelor sînt: apa, alcoolul metilic, alcoolul etilic, acidul acetic, eterul, dioxanul, eterul de petrol, benzenul, toluenul, xilenul, cloroformul, tetraclorura de carbon etc. De fapt există o regulă empirică conform căreia o substanță se dizolvă într-un solvent cu care se aseamănă din punct de vedere al structurii. De exemplu, alcoolii inferiori (R-OH) se dizolvă în apă (H-OH), alcoolii superiori se dizolvă în cei inferiori, hidrocarburile parafinice inferioare se dizolvă în cele superioare, derivații halogenați în cloroform sau în tetraclorură de carbon etc.

Recristalizarea din solvenți pe baza diferenței de solubilitate la temperatura de fierbere și la temperatură obișnuită

Această metodă se folosește atunci cînd substanța este foarte solubilă într-un dizolvant la fierbere și puțin solubilă la temperatura mediului ambiant.

Modul de lucru. Într-un balon cu fund rotund de mărime potrivită, prevăzut după caz cu un refrigerent ascendent cu aer sau refrigerent cu apă, se face o soluție saturată de substanță dată, la temperatura de fierbere a solventului.

Pentru aceasta fie că se introduce întreaga cantitate de substanţă solidă în balon şi apoi se adaugă treptat sub agitare continuă solventul fierbinte, pînă cînd substanţa se dizolvă complet la fierbere, fie că se încălzeşte o cantitate de solvent la fierbere şi apoi se adaugă substanţa solidă în porţiuni mici, pînă cînd o mică cantitate de substanţă nu se mai dizolvă (la nevoie, pentru îndepărtarea impurităţilor controlate sau răşinoase, se introduce o cantitate mică cît un vîrf de cuţit de cărbune animal). Apoi, se mai adaugă o cantitate foarte mică de solvent, se încălzeşte la fierbere cîteva minute, după care se filtrează la cald. Filtrarea se face printr-un filtru cutat la presiune obişnuită, sau la presiune scăzută folosind pîlnia Büchner cu pereţi dubli (fig.67), adaptată la un flacon de trompă. Filtratul se colectează într-un cristalizor de mărime potrivită şi se lasă pentru răcire la temperatura ambiantă. Cristalizarea poate fi grăbită prin introducerea cristalizorului într-un vas cu apă rece sau apă cu ghiaţă, sau cu amestec răcit (ghiaţă şi sare). Pentru a obţine însă cristali mari şi bine formaţi, cristalizarea trebuie să se producă treptat.

Prin răcirea soluţiei, substanţa cristalizează. Lichidul se îndepărtează prin filtrare la vid. Cristalii se spală pe filtru cu solvent pur şi rece; apoi cristalii se presează bine cu un dop de sticlă sau cu o spatulă, pentru a îndepărta cît mai bine solventul, după care se scot din pîlnie şi se usucă pe hîrtie de filtru la temperatura camerei, sau în etuvă la temperatură potrivită.

Observaţii

- Dacă, după răcirea soluţiei din cristalizor, apa-

riţia cristalelor întîrzie, se poate grăbi separarea lor fie prin "însămînţare" (adică prin adăugarea cîtorva cristali de substanţă respectivă, care au rolul de a crea în lichid centri de cristalizare), fie prin frecarea pereţilor cristalizorului în porţiunea cu lichid, cu o baghetă de sticlă.

- Cînd pentru o substanţă dată nu se găseşte la îndemînă un dizolvant potrivit faţă de care să manifeste o suficientă diferenţă de solubilitate la rece şi la cald, se pot încerca amestecuri formate din doi solvenţi, cu condiţia ca să fie miscibili între ei (de exemplu: apă şi alcool, apă şi acetonă, apă şi acid acetic, benzen şi eter de petrol etc.).

Exemplu

Purificarea acidului oxalic prin recristalizare

Materialul necesar. Acid oxalic $H_2C_2O_4$, apă distilată; balon cu fund rotund, refrigerent cu apă sau cu aer (tub de sticlă) stativ cu clemă şi inel, hîrtie de filtru, pînză metalică cu azbest, bec de gaz, instalaţie de filtrat la cald, cristalizor , baghetă, instalaţie de filtrat la vid, instalaţie pentru determinarea punctului de topire.

Modul de lucru. Intr-un balonaş cu fundul rotund, prevăzut cu un tub refrigerent (refrigerent de aer) (fig.70) se face o soluţie de acid oxalic în apă distilată, la fierbere pe sită de azbest. Soluţia limpede şi fierbinte se filtrează la cald, iar cristalii care se depun după răcirea filtratului, se separă prin filtrare la vid şi apoi se lasă să se usuce la temperatura camerei(p.t.189°C).

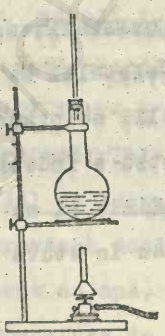


Fig.70

Recristalizarea prin concentrarea soluției

Această metodă se folosește atunci cînd diferența între solubilitatea la fierbere și la rece a substanței supusă purificării este foarte mică. In acest caz, se prepară soluția la cald și apoi dizolvantul se îndepărtează în cea mai mare parte prin evaporare în aer, sau pe baie de apă, sau prin distilare la presiune obișnuită, sau la presiune scăzută etc., după caz.

Exemplu. Recristalizarea clorurii de sodiu din sarea gemă. In sarea gemă, clorura de sodiu (NaCl) este impurificată cu materii pămîntoase și cu săruri de potasiu de magneziu, de calciu etc., de care se poate separa prin recristalizare din apă.

Materialul necesar. Sare gemă, apă distilată; baghetă de sticlă, capsulă de porțelan, sită metalică cu azbest, sau o baie de apă, dispozitiv pentru filtrare simplă și pentru filtrare la vid, bec de gaz.

Modul de lucru. Se introduce într-un pahar sare gemă (brută) și se adaugă apă în porțiuni mici sub continuă agitare cu o baghetă de sticlă, pînă la dizolvare; soluția se filtrează de materiile pămîntoase, filtratul se colectează într-o capsulă de porțelan fără a o umple și apoi se concentrează prin evaporare pe sită metalică (fig.71), încălzind cu o flacără mică, sau pe baie de apă care fierbe. Dacă evaporarea se face pe sită, capsula de porțelan se umple cu soluție numai pe trei sferturi iar lichidul se amestecă continuu cu o baghetă de sticlă.

Fig.71

La început se separă clorura de sodiu curată sub forma de cristale cubice, care apar la suprafaţa soluţiei ; pe măsură ce apa se evaporă, cantitatea de cristale creşte. Se întrerupe evaporarea cînd încă mai rămîne puţină soluţie şi cînd, prin urmare, cea mai mare parte de clorură de sodiu s-a separat sub formă de cristali. Se filtrează la presiune scăzută. In felul acesta clorura de sodiu se separă de sărurile de potasiu, magneziu, calciu etc., care rămîn în soluţie, fiind mai solubile.

O purificare avansată a clorurii de sodiu astfel obţinute se poate face prin recristalizări repetate din apă.

Recristalizarea pe baza schimbării compoziţiei solventului

Principiul metodei constă în dizolvarea substanţei de purificat într-un solvent în care este uşor solubilă şi apoi precipitarea din soluţie a substanţei în formă cristalină, prin adăugarea în porţiuni mici şi sub agitare continuă a unui alt dizolvant în care este greu solubilă. Condiţia este ca cei doi solvenţi să fie miscibili între ei în orice proporţie.

Exemplu. Recristalizarea azotatului de potasiu. Azotatul de potasiu (KNO_3), fiind uşor solubil în apă şi greu solubil în alcool etilic, poate fi purificat prin recristalizare după metoda indicată mai sus.

Materialul necesar. Azotat de potasiu impur, alcool etilic, apă distilată două pahare Berzelius, baghetă de sticlă, pîlnie simplă, hîrtie de filtru, inel cu clemă.

Modul de lucru. Intr-un pahar Berzelius se dizolvă azotat de potasiu în cît mai puţină apă distilată. Dacă soluţia obţinută este tulbure, se filtrează printr-o pîlnie simplă pre-

văzută cu hîrtie de filtru, filtratul se colectează într-un alt pahar Berzelius şi apoi, în filtrat, se introduce cu picătura alcool etilic, sub agitare continuă cu o baghetă de sticlă. Cristaliide azotat de potasiu care se separă prin amestecarea celor doi solvenţi, se izolează din lichid prin filtrare simplă.

Recristalizarea prin sublimare

Substanţele care prin încălzire trec direct din stare solidă în stare de vapori, iar prin răcire trec direct în stare solidă (de exemplu: iodul, naftalina, acidul benzoic, chinina etc.), se pot izola din amestecuri solide şi se pot purifica prin sublimare, separîndu-se astfel de componenţii nesublimabili.

Operaţia prin care vaporii proveniţi din încălzirea unei substanţe solide trec prin condensare direct în fază solidă se numeşte sublimare. Sublimarea poate avea loc la o temperatură la care tensiunea de vapori a fazei solide egalează presiunea exterioară. In principiu, metoda se poate aplica în cazul substanţelor solide, a căror tensiune de vapori este suficient de mare la temperaturi inferioare punctului de topire.

Materialul necesar. Iod, acid benzoic (C_6H_5-COOH), chinonă (O= =O), săruri de amoniu, clorură de mercur (II) $HgCl_2$; sticlă de ceas, hîrtie de filtru, foarfece, pîlnie simplă de sticlă, spatulă, baie de nisip sau sită metalică cu pînză de azbest, pirostie, bec de gaz.

Modul de lucru. Pe o sticlă de ceas de mărime potrivită se pune o cantitate nu prea mare de substanţă; sticla de ceas se aşează pe o sită cu pînză de azbest, sau pe o baie de nisip şi se acoperă cu o hîrtie de filtru ceva mai mare, găurită cu vîrful unui ac (fig.72 b) sau tăiată ca în fig. 72 a, iar

deasupra se aşează o pîlnie de sticlă (fig.72 b) sau o altă sticlă de ceas.

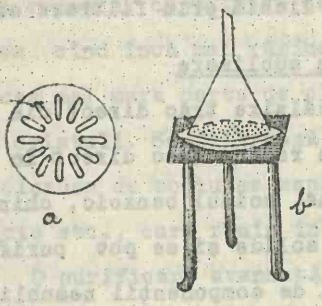


Fig.72

Incălzirea se face încet, cu o flacără mică. La temperatura (punctul) de sublimare, substanţa solidă se transformă în vapori care trec prin găurile hîrtiei de filtru şi se condensează pe pereţii pîlniei, respectiv pe cealaltă sticlă de ceas, depunîndu-se sub formă de cristali. Cînd suprafaţa pîlniei s-a acoperit cu cristali, se întrerupe încălzirea şi se aşteaptă să se răcească; apoi se îndepărtează cristalii cu ajutorul unei spatule, sau prin scuturare pe o hîrtie de filtru curată.

Pentru verificarea purităţii, în cazul substanţelor organice se determină punctul de topire (v.pg. 115).

Separarea componenţilor dintr-un amestec omogen

Separarea componenţilor din amestecuri omogene solide, lichide şi gazoase se poate realiza cu ajutorul metodelor bazate pe schimbări de stare. De exemplu, componenţii unui amestec omogen solid se pot separa prin topire fracţionată (dacă au puncte de topire diferite) sau, prin sublimări fracţionate (cînd este cazul etc., iar componenţii unui amestec omogen lichid se pot separa fie prin distilare fracţionată, (dacă au puncte de fierbere diferite), fie prin congelare fracţionată (dacă au puncte de solidificare diferite).

Separarea componenţilor dintr-un amestec omogen lichid

Separarea şi purificarea substanţelor lichide prin distilare

Una dintre operaţiile cele mai des folosite pentru separarea componenţilor unui amestec omogen lichid, precum şi pentru purificarea substanţelor lichide, este distilarea. Distilarea se aplică mai ales în cazul compuşilor organici. Distilarea reprezintă procesul de separare a componentelor unei soluţii pe baza diferenţei între compoziţia fazei lichide şi compoziţia vaporilor în echilibru cu aceasta. Operaţia numită distilare constă în transformarea substanţei lichide în vapori (vaporizare sau fierbere) şi apoi condensarea acestor vapori cu ajutorul unui sistem potrivit de răcire (refrigerent); lichidul condensat (distilatul) se colectează separat într-un vas (recipient) adecvat. Separarea şi purificarea pe această cale se bazează pe diferenţele dintre presiunile de vapori ale substanţelor lichide ce compun un amestec (componentul care are presiunea de vapori mai mare fierbe la temperatură mai joasă iar vaporii pot fi condensaţi şi colectaţi separat) şi pe faptul că în timpul distilării unei substanţe pure temperatura se menţine constantă, dacă presiunea nu variază. Pentru ca două sau mai multe substanţe să poată fi separate prin distilare, este necesar deci ca punctele lor de fierbere să fie diferite şi să nu formeze amestecuri azeotrope (amestecuri care fierb şi care distilă la o temperatură constantă, pentru o presiune dată.

In cazul substanţelor care prin fierbere la presiunea atmosferică normală nu suferă transformări din punct de vedere

chimic, distilarea se poate face la presiune obişnuită. In cazul substanţelor care la presiune normală se descompun la temperatura corespunzătoare punctului lor de fierbere, distilarea se efectuează la presiune redusă (în vid). In cele ce urmează vor fi prezentate cîteva din cele mai uzuale metode practice de distilare.

Distilarea simplă

Distilarea simplă este metoda după care amestecul lichid este adus la fierbere, iar vaporii rezultaţi sînt îndepărtaţi continuu din sistem şi condensaţi separat total. Separarea unei substanţe lichide în stare pură, cînd aceasta este impurificată cu cantităţi mici din alte substanţe (la purificarea compuşilor organici tehnici din comerţ sau a substanţelor organice lichide care în urma conservării îndelungate au suferit modificări parţiale etc.; prin distilare simplă se poate obţine apă distilată şi bidistilată).

Impurităţile cu punct de fierbere mai scăzut decît al substanţei principale vor distila la început (capul distilării), temperatura urcîndu-se progresiv, apoi va distila substanţa pură la o temperatură constantă (mijlocul distilării) care se colectează separat, iar creşterea ulterioară a temperaturii denotă faptul că distilarea substanţei respective s-a terminat, urmînd distilarea impurităţilor cu punct de fierbere mai ridicat (coada distilării sau coada de distilare), care de obicei se lasă în balonul de distilare. Dacă se reprezintă grafic o astfel de distilare, la care se urmăreşte creşterea temperaturii în funcţie de cantităţile de lichid din distilat, se obţine o curbă de tipul celei din figura 73 , cu trei zone distincte: porţiunea

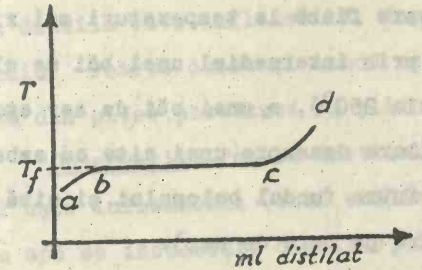


Fig.73

ab reprezintă "capul" de distilare, porţiunea bc reprezintă "mijlocul" distilării (temperatura de fierbere a substanţei pure T_f) unde trece marea majoritate a substanţei principale, iar porţiunea cd reprezintă "coada" de distilare.

Un exemplu de instalaţie pentru distilare simplă la presiune atmosferică este reprezentată în fig.74.

Materialul necesar

- Substanţă organică lichidă care poate fi purificată prin distilare simplă (alcool tehnic etc.) ;

- balon de distilare cu fund rotund prevăzut cu tub lateral (balon Würtz), termometru, cîteva bucăţele de porţelan poros de mărimea boabelor de grîu, stative metalice, cleme cu mufă, inel metalic cu mufă sau pirostrie, alonjă etc.;

- sursă de încălzire, care în mod obişnuit este un bec de gaz. In cazul lichidelor ce fierb pînă la 80°, încălzirea se face prin intermediul unei băi de apă (trebuie să se facă deosebire între încălzirea în baia de apă, cînd balonul Würtz este cufundat în apă, obţinîndu-se astfel temperaturi pînă la 100°, şi încălzirea pe baie de apă, cînd balonul nu atinge apa şi este încălzit de vaporii de apă, obţinîndu-se temperaturi sub 100°). Temperatura băii de încălzire trebuie să fie aproximativ cu 20° mai mare decît temperatura de fierbere a substanţei.

In cazul lichidelor care fierb la temperaturi mai ridicate, încălzirea se poate face prin intermediul unei băi de ulei (obţinîndu-se temperaturi pînă la 250°), a unei băi de aer etc., sau se fixează balonul de distilare deasupra unei site cu azbest, lăsînd un spaţiu de 0,5 - 1 cm între fundul balonului şi sită (asigurîndu-se astfel o încălzire pe baie de aer).

Pentru încălzire se pot folosi, de asemenea, dispozitive electrice: băi de apă electrice, reşouri etc.;

- un sistem de răcire pentru condensarea vaporilor care, în funcţie de temperatura lor, poate fi refrigerent cu apă (refrigerent Liebig, fig.15 a) pentru distilarea lichidelor ce fierb pînă la 120°, sau un refrigerent de aer (un tub de sticlă cu diametru de 1-2 cm, fig.15 d) pentru lichidele cu punct de fierbere mai înalt;

- un recipient pentru colectarea distilatului urmărit şi un alt recipient pentru colectarea impurităţilor cu punote de fierbere mai scăzute decît a substanţei principale. In cazul lichidelor nevolatile şi neinflamabile, recipientul de colectare poate fi un pahar Berzelius sau un flacon Erlenmayer etc., iar în cazul lichidelor volatile şi inflamabile se poate folosi un flacon conic de vid sau un balon Würtz, legate etanş de refrigerent prin intermediul unei alonje şi prevăzut la tubulura laterală cu un tub de cauciuc condus la canalul de scurgere a apei;

- dopuri potrivite pentru îmbinarea diferitelor piese ale instalaţiei. In cazul distilării substanţelor organice se folosesc dopuri de plută, deoarece substanţele organice atacă în general dopurile de cauciuc şi se impurifică. Dacă substan-

ţa care distilă este inflamabilă, dopurile se acoperă cu un strat de colodiu. Foarte curat şi comod se lucrează cu aparatura ansamblată din piese prevăzute cu şlifuri.

Observaţii. Pentru distilarea substanţelor foarte volatile şi uşor inflamabile (eter etilic, sulfura de carbon etc.), baia cu apă se încălzeşte dinainte, într-un loc cît mai îndepărtat de instalaţia de distilare, iar pentru menţinerea temperaturii necesare se adaugă în baie, periodic, apă fierbinte.

Dacă substanţa care distilă trebuie ferită de umezeală, de tubulura laterală a flaconului de trompă, folosit ca recipient, se prinde printr-un tub scurt de cauciuc un tub cu clorură de calciu.

Dacă în timpul distilării se degajă vapori sau gaze toxice, instalaţia pentru distilare trebuie montată sub nişă.

In cazul distilării lichidelor cu punote de fierbere peste 200°, este recomandabil să se înveleaască cu azbest balonul şi gîtul balonului de distilare pînă în dreptul tubului lateral, pentru ca lichidul să nu se condenseze pe pereţii balonului răcit de aerul atmosferic şi să curgă înapoi în balon, îngreuind astfel distilarea.

Figura 74 reprezintă schema unei instalaţii de distilare simplă pentru lichide nevolatile şi neinflamabile. In cazul distilării lichidelor inflamabile, instalaţia din figura 74 se modifică prin folosirea unui recipient adecvat de colectare a distilatului, care se leagă etanş de refrigerent.

Modul de lucru. Se montează instalaţia pentru distilare simplă, ţinînd seama de natura lichidului care urmează să fie distilat. Balonul Würtz se fixează în stativ cu ajutorul unei

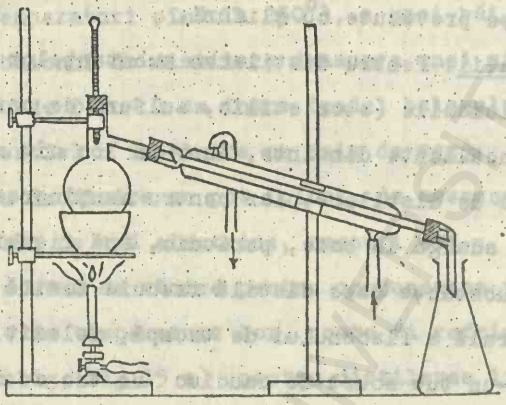


Fig.74

cleme cu mufă, mai sus de tubul lateral. Amestecul lichid care se supune distilării se introduce în balon pînă la maximum 2/3 din volumul acestuia, cu ajutorul unei pîlnii cu coadă lungă al cărei capăt trebuie să treacă de tubulura laterală a balonului. Pentru a asigura o fierbere liniştită şi pentru a evita supraîncălzirile se introduc cîteva bucăţele de porţelan poros. Apoi se face legătura cu refrigerentul şi respectiv cu vasul de colectare a distilatului prin intermediul unei alonje. In gîtul balonului Würtz se introduce un termometru, al cărui rezervor cu mercur trebuie să fie ceva mai jos de tubulura laterală a balonului, pentru a fi complet învăluit de vaporii lichidului care distilă, permiţînd astfel o determinare exactă a temperaturii de fierbere a lichidului respectiv. Se începe încălzirea şi se urmăreşte cu atenţie temperatura indicată de termometru. In momentul cînd temperatura rămîne constantă, se schimbă vasul

de colectare cu un recipient uscat şi se colectează lichidul principal. Distilarea trebuie să decurgă lent, deoarece numai în acest mod se poate aprecia cu ajutorul termometrului temperatura reală de fierbere a fracţiunii respective (în cazul unei distilări rapide, în balon se produce o suprapresiune şi temperatura citică la termometru nu mai corespunde cu cea reală). Se urmăreşte cu atenţie temperatura indicată de termometru şi în momentul cînd începe să crească din nou, se întrerupe distilarea (încălzirea) şi colectarea fracţiunii respective.

Pentru o purificare cît mai completă a lichidului principal, porţiunea prinsă în recipient se supune unei noi distilări.

Distilarea fracţionată

Separarea componentelor dintr-un amestec de două sau mai multe lichide miscibile (solubile unul în altul) se face prin distilare fracţionată. Această operaţie se utilizează atît în laborator cît şi în industrie (distilarea petrolului, gudroanelor etc.) pentru separarea din amestec a substanţelor lichide miscibile, care nu formează între ele amestecuri azeotrope (amestecuri ce fierb la temperaturi constante). După natura componenţilor, distilarea fracţionată se face în mai multe feluri.

Dacă punctele de fierbere ale componentelor sînt mult îndepărtate unele de altele (circa 150° - $200^{\circ}C$), se foloseşte instalaţia pentru distilare simplă (fig.74). In acest caz se urmăreşte cu atenţie punctul de fierbere al primului component, după distilarea căruia mercurul începe să se ridice repede şi se opreşte în momentul cînd începe să distile al doilea component care se colectează într-un alt recipient. In felul acesta se separă toţi componenţii din amestec. Pentru purificare, fiecare

component se supune din nou unei distilări.

Această metodă de distilare fracţionată este însă laborioasă, puţin eficace şi însoţită de pierderi de substanţă. De aceea, pentru distilare fracţionată se folosesc de obicei coloane de fracţionare, care se intercalează între balon şi refrigerent şi care pot realiza un număr mai mic sau mai mare de astfel de distilări simple, într-o singură operaţie.

Distilarea fracţionată cu coloană

In cazul amestecurilor de lichide cu temperaturi de fierbere diferite dar apropiate, componenţii nu pot fi separaţi complet prin distilare după metoda descrisă anterior, întrucît distilatul antrenează o anumită cantitate din componentul mai puţin volatil, iar pe de altă parte lichidul din balon reţine o cantitate oarecare din componentul mai volatil. Din această cauză, pentru separarea componentilor în stare cît mai pură se folosesc colcane de fracţionare (de rectificare) care se fixează în gîtul balonului de distilare prin intermediul unui dop (fig. 76). Se folosesc coloane de fracţionare de diferite forme şi dimensiuni (fig.75), după natura şi cantitatea lichidelor care se distilă. Coloanele de fracţionare funcţionează după următorul principiu: prin fierberea amestecurilor de lichide, în balonul de distilare se porduce un amestec de vapori care, ajungînd în coloană, întîlnesc o serie de şicane: bulele coloanei, diferite sisteme de răcire, straturi de lichid etc.

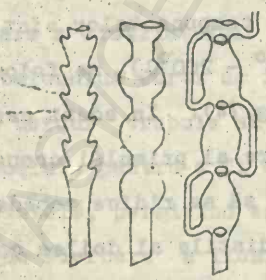


Fig.75

Vaporii mai puţin volatili se condensează şi ajung din nou în balon, iar în partea superioară a coloanei şi în refrigerent pătrun vaporii substanţei celei mai volatile. In felul acesta distilă întîi substanţa cea mai volatilă, iar lichidul din balon se îmbogăţeşte în componenţii cu punct de fierbere mai ridicat.

Materialul necesar. Gazolină brută pentru separarea componentelor sau un alt amestec convenabil de lichide; aceeaşi aparatură ca şi pentru distilarea simplă, cu singura deosebire că în locul balonului Würtz se foloseşte un balon cu fund rotund, iar între balon şi refrigerent se intercalează coloana de fracţionare (fig 76).

In cazul distilării unui amestec de lichide inflamabile, cu puncte de fierbere sub 90°C, încălzirea balonului nu se face direct pe sită (pentru a evita posibilitatea producerii unui incendiu) ci se foloseşte o baie cu apă caldă, încălzită dinainte într-un loc îndepărtat de instalaţie, sau dispozitiv special de încălzire.

Modul de lucru. Se montează instalaţia ca în fig.76. Balonul se fixează de stativ cu ajutorul unei cleme şi potrivit cu dispozitivul de încălzire. Apoi în gîtul balonului se fixează coloana de fracţionare şi se face legătura acesteia cu refrigerentul care, prin intermediul unei alonje, se pune în legătură cu vasul recipient. In deschiderea superioară a coloanei de fracţionare se fixează termometrul, astfel ca rezervorul cu mercur să se afle în dreptul tubulurii laterale a acesteia.

Pentru îmbinarea pieselor se folosesc şlifuri sau în lipsa acestora dopuri potrivite, care să asigure legături etanşe.

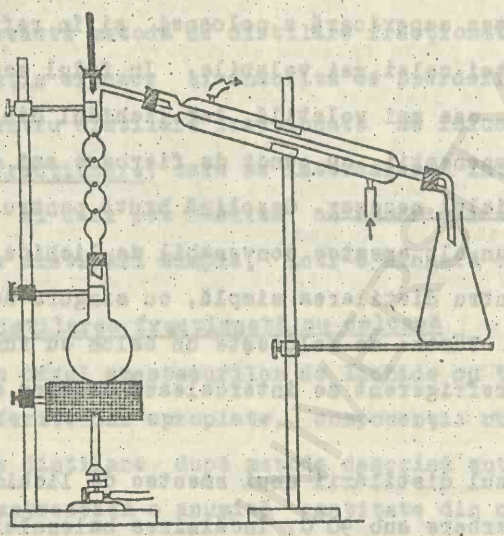


Fig.76

Se introduce apa în refrigerent şi se încălzeşte balonul cu ajutorul dispozitivului adecvat, urmărind cu atenţie temperatura vaporilor care trec în refrigerent, pentru a schimba la timp recipientele în care se vor culege diferitele componente. Atît timp cît temperatura se menţine constantă sau creşte foarte puţin, distilatul se colectează ca fracţiune unitară. Din momentul în care temperatura începe să crească progresiv, se colectează fracţiunile intermediare pînă la stabilizarea temperaturii la o nouă valoare, mai ridicată, corespunzătoare altei fracţiuni unitare care interesează şi care se colectează separat, ş.a.m.d.

După terminarea distilării se stinge becul, sau se înlătură dispozitivul de încălzire, apoi se scoate recipientul şi

se închide robinetul de intrare a apei în refrigerent. Se scoate cu precauţie termometrul din coloană şi se desface legătura acesteia cu refrigerentul. Se scoate apoi cu grijă coloana de fracţionare.

Distilarea la presiune redusă (distilarea în vid)

Separarea şi purificarea multor substanţe, care la presiune normală se descompun la temperatura lor de fierbere, se poate face prin distilare la presiune redusă (la vid).

Pentru aceasta, se micşorează presiunea din instalaţia de distilare prin realizarea unui vid mai mult sau mai puţin înaintat şi, în consecinţă, lichidul de purificat intră în fierbere la o temperatură mult inferioară punctului său normal de fierbere. De exemplu, în vidul realizat cu ajutorul unei trompe de apă (10-15 mm Hg), temperatura de fierbere scade aproximativ cu 100-120° (comparativ cu temperatura de fierbere la presiune atmosferică).

Materialul necesar. Amestec de lichide pentru distilarea fracţionată, sau glicerină tehnică pentru purificare; balon special de distilare cu două gîturi numit balon Claisen, balon Würtz, un refrigerent (dacă este cazul), recipient cu tubulură laterală sau, după caz, un dispozitiv special pentru distilare fracţionată în vid, (fig.77), manometru, vas de siguranţă, trompă de apă sau o pompă de vid, tub de sticlă tras în capilară la unul din capete, clemă de şurub, dispozitiv de încălzire (baie de apă sau baie de aer, sau baie de nisip etc.), stative, inel cu clemă, tub de cauciuc pentru vid, dopuri (în lipsa şlifurilor), bec de gaz.

Observaţii

- In tot timpul distilării se vor folosi ochelari de protecţie.

- Balonul Claisen şi balonul Würtz trebuie să fie din sticlă rezistentă la presiune. Legăturile dintre piesele instalaţiei se fac cu tuburi de cauciuc cu pereţi groşi (tub de vid) pentru ca să nu se închidă prin turtire, atunci cînd se trage apa la trompă. In lipsa şlifurilor care asigură etanşietate perfectă, dopurile şi legăturile dintre diferitele părţi ale aparatului se ung cu vaselină specială.

Tubul de sticlă tras în capilară serveşte pentru introducerea în balonul Claisen, prin masa lichidului de distilat, a unui curent foarte mic de aer pentru a uşura (regla) fierberea şi pentru a nu se produce un vid prea înaintat în aparat; intrarea aerului în aparat se poate regla prin manipularea clemei cu şurub.

Cu trompa de apă se poate realiza un vid de 10-15 mm/Hg, iar cu o trompă de vid cu ulei, se atinge un vid de 0,1 - 1 mm/Hg.

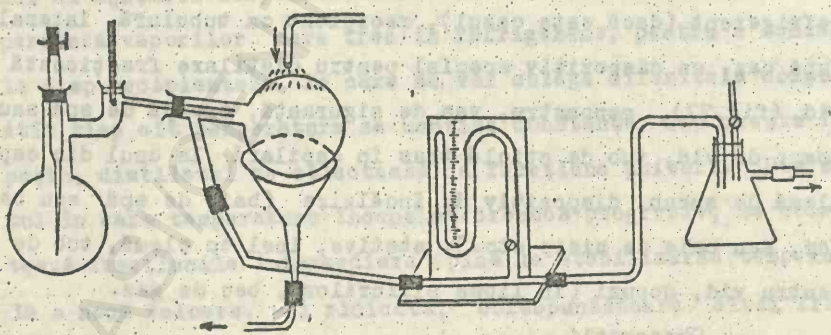


Fig. 77

Modul de lucru. Se montează instalaţia ca în figura 77 şi apoi se controlează etanşietatea, punînd în funcţiune trompa de apă şi observînd manometrul. Se scoate dopul prevăzut cu capilară şi se introduce în balonul Claisen lichidul de distilat pînă la-maximum 1/2 din volumul său; se introduce din nou dopul cu capilară, al cărei vîrf trebuie să ajungă pînă aproape de fundul balonului şi se reglează debitul de aer cu ajutorul unei cleme cu şurub. După ce s-a realizat vidul necesar, se începe încălzirea treptat, pînă cînd lichidul începe să fiarbă liniştit; tot timpul se urmăreşte variaţia temperaturii şi presiunea.

Cînd temperatura devine constantă, ceea ce înseamnă că distilă produsul pur, trebuie schimbat vasul de colectare ; în acest scop se întrerupe pentru moment distilarea.

Ori de cîte ori este nevoie să se întrerupă distilarea, mai întîi se opreşte încălzirea, se închide robinetul manometrului, se desface treptat clema cu şurub, pentru a lăsa să intre cît mai mult aer ; se deschide robinetul vasului de siguranţă şi apoi se schimbă recipientul cu altul curat. Se închide robinetul vasului de siguranţă, se strînge clema cu şurub, se deschide robinetul manometrului, se stabileşte vidul necesar şi se începe din nou încălzirea, urmărind temperatura şi colectînd lichidul pur. Cînd temperatura începe să crească din nou sau să scadă, ceea ce înseamnă că distilarea produsului urmărit s-a terminat, distilarea trebuie întreruptă.

După terminarea distilării sau ori de cîte ori este necesar să se întrerupă distilarea, se procedează în modul descris mai sus.

Cînd urmează să se separe mai multe substanţe dintr-un amestec, în locul balonului de colectare Würtz se poate folosi un dispozitiv special (fig.78). Dispozitivul conţine închise într-un vas cilindric mai multe eprubete care, printr-o mişcare de rotaţie, pot fi aduse pe rînd în dreptul tubului de scurgere sau a refrigerentului, după cum este cazul.

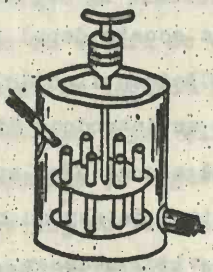


Fig.78

In laborator se poate purifica prin distilare la vid glicerina tehnică.

Distilarea (antrenarea) cu vapori de apă

Distilarea cu vapori de apă permite distilarea unor substanţe la o temperatură cu mult inferioară punctului lor de fierbere la presiune atmosferică. Această operaţie se foloseşte în special în cazul substanţelor organice nemiscibile cu apa ce nu pot fi distilate altfel fără descompunere la presiunea atmosferică, sau pentru a realiza separarea substanţelor dintr-un amestec în care o substanţă este distilabilă cu vapori de apă, celelalte fiind neantrenabile.

Presiunile de vapori ale componentelor unui amestec de două substanţe practic nemiscibile sînt independente una faţă de alta şi un astfel de amestec va intra în fierbere la o temperatură la care suma presiunilor lor de vapori egalează presiunea din vasul de distilare (de exemplu presiunea atmosferică). Temperatura de fierbere a unui astfel de amestec este mai scăzută decît a componentei celei mai volatile. De exemplu, amestecul de

terebentină (p.f.= 165°) şi apă (p.f.100°) fierbe la circa 96°, amestecul de anilină (p.f. 184°) şi apă fierbe la 99° etc.

Practic, distilarea lichidelor nemiscibile sau parţial miscibile cu apa se face introducînd vapori de apă în lichidul ce urmează a fi distilat. O parte din aburi se condensează, căldura lor de vaporizare degajată servind la vaporizarea lichidului mai volatil. Va distila un amestec de apă şi de substanţă ce trebuie purificată.

Distilarea cu vapori are importante aplicaţii în practică, de exemplu la separarea esenţelor de flori, la separarea uleiurilor minerale din rezidurile de la distilarea petrolului etc.

Materialul necesar. Petale de trandafir pentru obţinerea esenţei de roze, sau anilină tehnică pentru purificare etc.; generator de vapori prevăzut cu un tub de siguranţă din sticlă de circa 80 cm lungime, balon cu fund rotund cu gîtul lung prevăzut cu un dop cu două tuburi de sticlă îndoite ca în figura 79, refrigerent Liebig lung, recipient pentru colectarea distilatului, stative prevăzute cu cleme şi cu inele cu mufă, alonjă, două becuri de gaz, dopuri, pirostie, tub de cauciuc.

Modul de lucru. Se face instalaţia ca în figura nr.79, exceptînd legătura cu generatorul de vapori. Apoi se încălzeşte separat atît generatorul de vapori, în care s-a turnat apă pînă la jumătate din volum, cît şi balonul în care s-a introdus lichidul de antrenat şi puţină apă, pînă la maximum 2/3 din volum. Cînd apa din generator intră în fierbere şi începe degajarea de vapori, iar lichidul din balon s-a încălzit suficient pînă aproape de fierbere, se introduce un curent puternic de apă

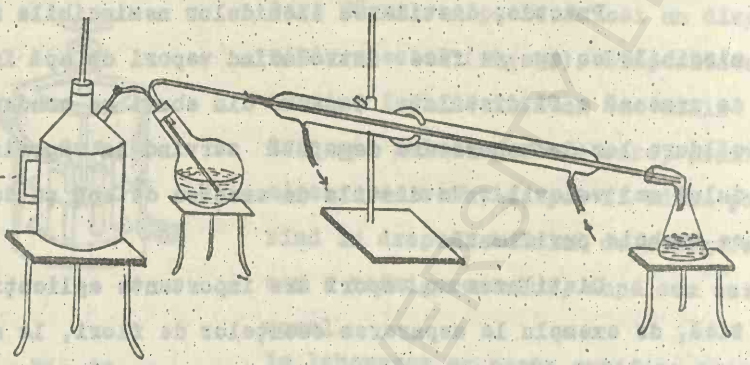


Fig. 79

rece în refrigerent şi apoi se face legătura cu generatorul de vapori, prin intermediul unui tub de cauciuc scurt, ca în figura nr.79. Vaporii de apă, ajungînd în balon, antrenează substanţa; amestecul de vapori de substanţă şi de vapori de apă se condenseză în refrigerent formînd o emulsie, care se colectează în recipient. In timpul antrenării cu vapori nu se mai încălzeşte balonul cu lichidul de antrenat. Operaţia se consideră terminată cînd distilatul devine limpede, întrucît vaporii de apă nu mai au ce antrena.

Dacă substanţa se depune în tubul refrigerentului sub formă de cristali, atunci se întrerupe pentru scurt timp introducerea apei reci în manşon; sub acţiunea vaporilor fierbinţi, cristalii se vor topi şi substanţa se va scurge în recipient.

După terminarea operaţiei, în primul rînd se desface legătura cu generatorul de vapori, apoi se stinge becul de sub generator şi se lasă să se răcească conţinutul balonului.

Dacă substanţa care se antrenează cu vapori este lichidă, şi formează cu apa din vasul de colectare două straturi distincte, separarea de apă a substanţei antrenate se face cu ajutorul unei pîlnii de separare. Pentru aceasta, amestecul din vasul de colectare se toarnă în pîlnia de separare, pîlnia se fixează în inelul unui stativ, se pune dopul, şi se lasă să se separe lichidele după densitate. Apoi se scoate dopul pîlniei şi se deschide uşor robinetul pentru ca lichidul care formează stratul inferior să se scurgă încet prin coada pîlniei. Apoi se închide robinetul, se schimbă recipientul şi se culege al doilea lichid, scurgîndu-l în continuare prin coada pîlniei, sau prin gîtul pîlniei.

Dacă distilatul colectat este sub formă de emulsie, separarea componenţilor se face prin extracţie cu solvenţi selectivi, sau prin adăugarea unui electrolit.

Dacă substanţa antrenată cu vapori se află în distilat sub formă de cristale, separarea de apă se face prin filtrare.

Substanţa antrenată cu vapori de apă se purifică printr-o metodă adecvată.

ALTE METODE DE PURIFICARE ŞI DE SEPARARE
A SUBSTANŢELOR DIN AMESTECURI

Extracţia

Extracţia este una din principalele metode folosite atît pentru separarea substanţelor cît şi pentru purificarea componenţilor unui amestec solid, lichid sau gazos, care se bazează pe diferenţa de solubilitate într-un dizolvant, sau într-un amestec de dizolvanţi, a substanţelor respective. La alegerea dizolvantului trebuie să se aibă în vedere în primul rînd ca

acesta să fie selectiv, adică să dizolve numai componentul urmărit şi să poată fi îndepărtat uşor din soluţie. In funcţie de starea de agregare a amestecului şi în funcţie de natura lui, se pot folosi diferite procedee de extracţie: macerarea, digerarea, infuzarea, decoctia, procedeul Soxhlet, agitarea cu solvent în pîlnia de separare etc. In cazul amestecurilor gazoase, extracţia se realizează prin absorbţie etc.

Extracţia dintr-un amestec solid

Macerarea, digerarea, infuzarea şi decoctia sînt dintre cele mai simple procedee de extracţie a substanţelor dintr-un amestec solid, întrucît se pot realiza uşor, prin simpla amestecare a fazei solide cu dizolvantul, după care în final soluţia obţinută se separă prin filtrare. Aceste procedee se folosesc în special pentru extracţia unor substanţe organice din produse animale şi vegetale. De exemplu, aşa se pot extrage din plante unele substanţe medicinale, mirositoare şi colorante. Prin caracterul lor, ele pot fi considerate mai degrabă metode farmaceutice.

Macerarea este operaţia prin care un solid de natură vegetală sau animală este pus în contact, la temperatura camerei, cu un lichid (dizolvant), în scop extractiv, un timp determinat. Produsul rezultat se numeşte macerat.

Infuzarea este operaţia extractivă prin care materialul vegetal este pus în contact, la temperatura de fierbere şi în continuare pînă la răcire, cu un lichid extractiv. Produsul rezultat se numeşte infuzie.

Decoctia este operaţia selectivă care se realizează prin contactul materialului vegetal cu apa în clocot şi menţinerea la temperatura de fierbere un timp determinat, între 30-60 minute. Se recomandă ca filtrarea să se facă la cald (soluţie fierbinte). Produsul rezultat se numeşte decoct.

Digerarea, este operaţia extractivă prin care un material de natură animală sau vegetală este pus în contact cu un lichid extractiv încălzit sub temperatura de fierbere, un timp prelungit, de la o oră la cîteva zile.

Macerarea şi digerarea se folosesc în laborator pentru informare rapidă atunci cînd nu este necesară o extracţie perfectă. Ambele operaţii se pot executa foarte uşor, folosind ca aparatură un pahar în care se face extracţia şi o pîlnie Büchner cu flacon Erlenmeyer de vid, cu ajutorul căruia se efectuează filtrarea. Pentru obţinerea unei extracţii cît mai complete se recomandă măcinarea fină a materialului solid într-un mojar, folosirea unui exces de dizolvant, agitarea eficientă şi o cît mai bună separare a extractului de reziduu în timpul filtrării. Macerarea repetată cu cantităţi mici de dizolvant dă un randament mai mare în extract decît o singură macerare cu întreaga cantitate de dizolvant. Digerarea se execută de asemenea prin adăugarea repetată a dizolvantului, fiecare etapă fiind urmată de filtrare.

Prepararea soluţiilor extractive apoase (macerate, infuzii, decocturi) din material vegetal. Cantitatea de material vegetal care se ia în lucru în cazul cînd nu este precizată în prescripţie este de 6 g %; pentru frunze de digitală este de 0,5 g %. In cazul cînd prescripţia nu indică, gradul de mărunţi-

re a produselor vegetale este: pentru flori, frunze, ierburi şi rădăcina de nalbă, cel corespunzător sitei I; pentru rădăcini, rizomi, scoarţe, sita III; pentru fructe, seminţe, sita IV, iar pentru produsele cu alcaloizi şi glucozide, sita V. La extracţii se foloseşte apa distilată, iar aparatura din sticlă sau porţelan.

Modul de lucru. Pentru obţinerea maceratului, produsul vegetal mărunţit se menţine la temperatura camerei 30 de minute cu cantitatea de apă necesară apoi se filtrează.

Pentru obţinerea unei infuzii, produsul vegetal mărunţit, se umectează cu 3 părţi apă 5 minute şi se tratează cu cantitatea de apă necesară, încălzită la fierbere, menţinînd vasul 5 minute pe baie de apă fierbinte; se filtrează după 30 minute şi se completează soluţia la greutatea prescrisă, fără a spăla sau a presa reziduul.

Pentru obţinerea unui decoct, produsul vegetal mărunţit se umectează cu 3 părţi apă, se tratează cu cantitatea de apă necesară, încălzită la fierbere şi se menţine 30 de minute într-o baie de apă în fierbere; soluţia fierbinte se filtrează şi se completează la greutatea prescrisă prin spălare sau presarea reziduului.

Se pot obţine astfel soluţii extractive apoase prin macerare din seminţe de in; prin infuzare din flori de muşeţel, din flori de tei, din frunze de mentă, de salcie, de nalbă; prin decocţie din rădăcină de nalbă, de genţiană etc.

Extracţia prin procedeul Soxhlet

Acest procedeu de separare a unei substanţe dintr-un solid, se bazează pe principiul unei extracţii periodice continue. Extracţia se realizează cu ajutorul unui aparat special "Soxhlet"

în care substanţa urmărită se extrage prin concentrarea continuă a extractului şi regenerarea dizolvantului.

Aparatul Soxhlet reprezentat în figura 80 este format dintr-un balon (1), un extractor (2) şi un refrigerent cu bule (3).

Materialul necesar. Castane sau seminţe oleaginoase pentru extragerea uleiului, alcool etilic, aparat Soxhlet, un cartuş special de hîrtie de filtru de formă cilindrică (4) pentru materialul din care se va face extracţia, stativ, cleme, pirostie sau inel cu mufă, o baie de apă sau o sită metalică cu azbest, bec de gaz sau alt sistem potrivit de încălzire, o capsulă de porţelan pentru evaporarea solventului sau, după caz o instalaţie de distilare.

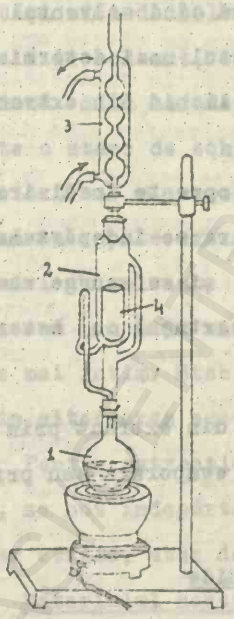


Fig.80

Modul de lucru. Aparatul se montează ca în figura nr.80, pe o baie de apă sau deasupra altui sistem de încălzire (după caz). Se ridică pentru moment refrigerentul şi se introduce în extractor cartuşul cu arestecul care se va supune extracţiei, după ce în prealabil a fost fin mărunţit într-un mojar. Apoi prin partea superioară a refrigerentului, cu ajutorul unei pîlnii, se introduce cu precauţie dizolvantul, care trebuie să se scurgă din refrigerent peste cartuşul cu materialul supus extracţiei, să-l îmbibe şi, ajungînd la nivelul superior al sifonului, să se scurgă prin sifonare din extractor în balon.

Se mai toarnă încă o cantitate de dizolvant care să nu ajungă la nivelul sifonului şi apoi se încălzeşte solventul din balon, la fierbere. Vaporii dizolvantului trec din balon în tubul lateral al extractorului, de aici pătrund în refrigerentul răcit cu apă unde se condensează şi refluxează în extractor peste substanţa din cartuş, extrăgînd componentul solubil. Cînd nivelul soluţiei astfel obţinute ajunge la nivelul superior al sifonului, are loc sifonarea şi soluţia se scurge automat în balon. De aici o nouă cantitate de solvent trece sub formă de vapori în refrigerent ş.a.m.d., iar conţinutul balonului se îmbogăţeşte continuu în componentul urmărit.

Operaţia se consideră terminată cînd solventul din extractor devine incolor, sau cînd rezultatul unei determinări analitice calitative într-o probă mică de lichid din extractor arată absenţa componentului solubil.

După terminarea extracţiei se opreşte încălzirea şi se lasă aparatul să se răcească. După răcire se îndepărtează refrigerentul, apoi se scoate extractorul şi se scurge restul de dizolvant în balon. La urmă se scoate cartuşul cu materialul din care s-a făcut extracţia.

Componentul urmărit se separă din extract prin îndepărtarea dizolvantului prin filtrare, prin evaporare sau prin distilare, după caz.

Extracţia din lichide

Extracţia prin agitare

Extracţia prin agitare se efectuează în pîlnii de separare (fig.68 pg. 57). Această metodă se foloseşte adeseori în laborator pentru a extrage dintr-o soluţie substanţa dizolvată,

care poate fi solidă sau lichidă. Pentru aceasta se foloseşte un dizolvant nemiscibil cu soluţia.

Extracţia se bazează pe legea repartiţiei, după care o substanţă carecare dizolvîndu-se în două lichide nemiscibile, raportul concentraţiilor c_1 şi c_2 ale substanţei în cele două lichide are o valoare constantă:

$$\frac{c_1}{c_2} = K$$

Această constantă poartă numele de coeficient de repartiţie, în care concentraţiile apar sub formă de concentraţii molare.

Este mai eficace o extracţie repetată de mai multe ori cu cantităţi mici de solvent, decît extracţia cu aceeaşi cantitate totală de solvent, efectuată într-o singură operaţie. De fiecare dată cînd se adaugă o nouă cantitate de dizolvant se stabileşte o stare de echilibru între cantitatea de substanţă rămasă de extras şi aceea care trece în dizolvant. De aceea este necesar să se repete extracţia de mai multe ori cu cantităţi relativ mici de solvent. Stabilirea echilibrului de repartiţie se realizează cu atît mai repede cu cît contactul celor două faze este mai intim. Stabilirea rapidă a echilibrului se realizează prin alternarea agitării şi a repausului.

Pentru extracţie se folosesc dizolvanţi volatili care, ulterior, se pot îndepărta uşor prin distilare sau prin evaporare (eter etilic, eter de petrol, benzen etc.).

Materialul necesar. Soluţie apoasă a unei substanţe solide sau lichide, sau într-un alt dizolvant; un solvent nemiscibil cu dizolvantul respectiv, în care substanţa este mai solubilă, de exemplu eter etilic; pîlnie de separare de mărime

potrivită, vase de colectare (pahar Berzelius, flacon Erlenmayer etc.), sticlă de ceas, stativ prevăzut cu inel de mărime potrivită şi, după caz, vase şi ustensile pentru purificarea substanţei extrase, prin recristalizare sau prin distilare, precum şi pentru îndepărtarea solventului folosit la extracţie.

Modul de lucru. Intr-o pîlnie de separare, de mărime potrivită (volumul lichidului introdus în pîlnie nu trebuie să ocupe mai mult de 1/2 - 2/3 din volumul acesteia), se introduce soluţia din care urmează să se extragă substanţa urmărită, se adaugă o cantitate relativ mică de solvent şi, ţinînd cu mîna stîngă de robinet şi de coada pîlniei iar cu mîna dreaptă de gîtul pîlniei şi de dop, se întoarce pîlnia de cîteva ori cu coada în sus, avînd grijă ca de fiecare dată, la readucerea pîlniei în poziţie normală, să se înlăture suprapresiunea din interior prin scoaterea dopului pentru cîteva secunde; se mai scutură pîlnia cîteva minute, se înlătură suprapresiunea şi apoi se aşează într-un inel fixat de un stativ (fig.69 pg. 58), lăsînd-o în repaus pentru separarea netă a fazelor. Pentru înlăturarea suprapresiunii se răsuceşte dopul în aşa fel ca gaura existentă în dop şi în gîtul pîlniei să se suprapună.

Se scoate dopul şi se deschide robinetul lăsînd să se scurgă lichidul care formează stratul inferior, într-un recipient aşezat sub pîlnie. Apoi se schimbă recipientul şi se colectează lichidul care formează stratul superior, scurgîndu-l prin gîtul pîlniei.

Operaţia de extracţie se repetă cu o nouă cantitate de solvent, pînă cînd acesta nu mai este colorat de substanţa extrasă, sau pînă cînd cîteva picături din lichidul care se scurge

nu lasă reziduuu, prin evaporare pe o sticlă de ceas. Porţiunile de extract se reunesc într-un balon Würtz, solventul se îndepărtează prin distilare, iar substanţa extrasă se purifică fie prin distilare dacă este lichidă, sau prin recristalizare dacă este solidă.

Observaţii

- Intrucît solubilitatea majorităţii substanţelor organice în apă scade mult în prezenţa sărurilor anorganice, la nevoie, pentru a uşura extracţia, se saturează soluţia respectivă cu clorură de sodiu sau cu sulfat de amoniu. In felul acesta scade şi solubilitatea eterului etilic în apă, (solubilitatea eterului în apă este 7,5 %) şi, dacă extracţia se face cu eter, se evită pierderile respective.

- Dacă în timpul agitării cu solventul organic se formează o emulsie stabilă care îngreuiază extracţia, făcînd uneori imposibilă separarea netă a straturilor, trebuie evitată o agitare energică.

- Dizolvantul folosit nu trebuie să faciliteze reacţii de hidroliză, oxidare, fotochimice, de condensare, de esterificare etc.

Percolarea

Percolarea este un procedeu continuu de extracţie din lichide, în care solventul organic străbate în permanenţă faza supusă extracţiei şi se îmbogăţeşte mereu în componenta pe care o extrage. Extracţia se realizează în aparate numite percolatoare. Cu ajutorul percolatoarelor se poate realiza o extracţie atît la rece, cît şi la cald, în timp ce cu ajutorul pîlniilor de separare nu se poate realiza extracţia decît la rece. Fig u-

ra 81 a şi b reprezintă două din cele mai simple percolatoare: unul (a) pentru extracţia cu dizolvanţi mai uşori decît lichidul din care se execută extracţia, iar al doilea (b) pentru extracţia cu dizolvanţi mai grei.

In metoda percolării, dizolvantul este în continuă mişcare, străbătînd lichidul supus extracţiei şi revenind în balonul încălzit, din care apoi prin evaporarea dizolvantului şi condensarea acestuia în refrigerent, străbate din nou prin masa lichidului din care se face extracţia şi, îmbogăţit în componentul extras, revine în balon ş.a.m.d.

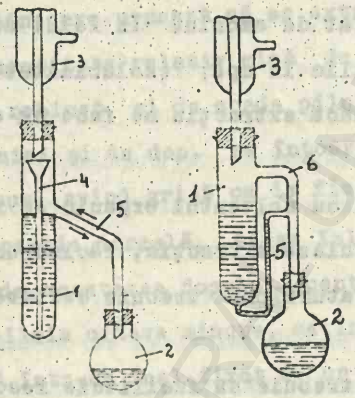


Fig.81

Modul de lucru. In ambele cazuri lichidul din care se face extracţia se introduce în extractorul 1, iar dizolvantul în balonul 2.

- La extracţia prin percolare cu dizolvanţi mai uşori decît lichidul din care se execută extracţia, vaporii dizolvantului încălziţi la fierbere în balonul 2 se condensează în refrigerentul 3, iar condensatul cade în pîlnia 4 (cu coadă lungă), din care trece în corpul percolatorului 1 şi, avînd densitatea mai mică decît a soluţiei din interior, străbate de jos în sus masa de lichid supusă extracţiei, extrage din aceasta o cantitate de component solubil şi apoi se scurge în balonul 2 prin tubul de legătură 5. In continuare ciclul descris se repetă.

- La extracţia prin percolare cu solvenţi mai grei decît lichidul din care se execută extracţia, vaporii dizolvantului se condensează în refrigerent, condensatul curge direct în masa lichidului şi, datorită densităţii mai mari, trece spre partea inferioară a corpului percolatorului, extrăgînd o parte de component solubil. Dizolvantul îmbogăţit în componentul extras revine prin tubul 5 în balonul 2 ş.a.m.d. Lichidele îmbogăţite în substanţa extrasă se prelucrează prin metodele adecvate de separare şi purificare.

Separarea substanţelor prin metode biochimice

Metodele biochimice de separare se bazează de obicei pe faptul că fermenţii consumă selectiv anumite substanţe dintr-un amestec, lăsînd neatinse pe celelalte. Uneori aceasta constituie un dezavantaj deoarece unele substanţe din amestec sînt distruse.

Metodele biochimice şi-au găsit aplicaţii în special la izolarea antipozilor optici din amestecuri racemice. De exemplu, mucegaiul comun (penicilium glaucum) consumă dintr-un amestec racemic de tartrat de amoniu numai izomerul dextrogir, în timp ce schizomicetele consumă numai izomerul levogir.

SEPARAREA SUBSTANȚELOR PRIN CROMATOGRAFIE

Cromatografia este o metodă de separare și purificare a substanțelor cu largi aplicații în diferite domenii ale științei, fiind foarte utilă în cazul separării unui amestec de compuși cu structură și proprietăți asemănătoare. Metoda își găsește aplicabilitate la analiza celor mai variate clase de substanțe organice: alcooli, fenoli, acizi, glucide și derivați, aminoacizi, proteine, alcaloizi, vitamine, antibiotice, steroide, coloranți naturali (pag. 99), constituind uneori singura metodă aplicabilă în practică pentru separarea amestecurilor unor produși naturali. Deasemenea se folosește și în analiza anorganică pentru identificarea ionilor (pag. 106).

Metoda cromatografică a fost imaginată și folosită de M.S. Țvet pentru izolarea diferiților pigmenți vegetali.

Cromatografia permite separarea substanțelor dintr-un amestec pe bază capacității de distribuție între fază staționară și una mobilă, având ca urmare deplasarea cu viteză diferită a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staționare. Există și posibilitatea determinării cantitative a componentelor separate.

Metodele cromatografice se pot clasifica după starea de agregare a fazei staționare și mobile și după fenomenul de absorbție sau de repartiție între două faze nemiscibile în : cromatografie pe coloană în fază lichidă, cromatografie în fază gazoasă și cromatografie pe hîrtie.

Cromatografia de adsorbție pe coloană

Această metodă se bazează pe faptul că diferiți componenți ai unui amestec se pot adsorbi diferit pe o anumită sub-

stanţă adsorbantă. Principiul metodei constă în filtrarea amestecului de substanţe printr-un strat de adsorbanţi solizi de grosime necesară (carbonat de calciu, oxid de magneziu, oxid de aluminiu, argilă, zahăr pudră etc.), ce reţin selectiv substanţele din amestec. În felul acesta fiecare component al amestecului este reţinut într-o altă porţiune a coloanei adsorbante, rezultînd zone cu substanţe adsorbite, din care acestea se extrag cu solvenţi potriviţi.

Aparatura folosită pentru adsorbţia cromatografică pe coloană este reprezentată în figura nr. 82 şi se compune din următoarele piese: un tub din sticlă (1), al cărui raport obişnuit între înălţime şi diametru este 20 : 1, conţinînd material adsorbant omogen şi constituind coloana de adsorbţie; o pîlnie de picurare (2), un flacon de vid (3) pentru colectarea filtratului, ce poate fi pus în legătură cu o trompă de apă sau cu o pompă de vid; o placă poroasă de sticlă sau o placă de porţelan perforată, sau vată de sticlă (4) pentru susţinerea adsorbantului.

Modul de lucru. În coloana de adsorbţie (1) perfect curăţită şi uscată, se introduce un dop de vată de sticlă (4) sau o placă poroasă de sticlă sau de porţelan perforată. Apoi, pînă la o anumită înălţime, coloana se umple uniform cu adsorbantul care a fost în prealabil cernut în granulaţia necesară. După umplerea coloanei, se toarnă prin partea superioară dizolvantul identic cu cel din soluţia amestecului de separat, pînă la îmbibarea completă a adsorbantului. Apoi se fixează pîlnia de picurare (2) şi, fără a mai lăsa să se usuce adsorbantul, se picură din pîlnie soluţia amestecului de substanţe supus separării.

Fig.82

După ce toată soluţia a trecut prin coloană şi prin urmare adsorbţia de-a lungul coloanei s-a terminat, se trece la <u>developarea cromatogramei</u>, care are drept scop diferenţierea cît mai completă a zonelor din coloană, în care au fost adsorbiţi diferiţii componenţi ai amestecului. Pentru aceasta se trece prin coloană o cantitate de solvent, de obicei egală cu cea folosită la dizolvarea amestecului de substanţe. Dacă viteza de curgere prin coloană este prea mică, vasul de colectare (3) se pune în legătură cu o sursă de vid slab. Developarea cromatogramei se consideră terminată cînd zona de adsorbţie care migrează cel mai repede a ajuns aproape de capătul inferior al coloanei, ceea ce se observă uşor numai în cazul substanţelor colorate. Dacă însă substanţele sînt incolore dar fluorescente în ultraviolet, pentru determinarea poziţiei zonelor de adsorbţie se procedează la iluminarea cu raze ultraviolete, sau se folosesc adsorbanţi impregnaţi cu o cantitate mică de substanţă fluorescentă. Un alt procedeu constă în transformarea substanţelor incolore în derivaţi colorati.

După developarea cromatogramei, coloana de adsorbţie se lasă să se usuce puţin şi apoi se împinge cu grijă afară, cu ajutorul unui piston. Apoi zonele de adsorbţie se separă mecanic prin tăiere.

BIBLIOTECA IAȘI

După separarea zonelor de adsorbție, substanțele adsorbite se eluează, adică se extrag de pe adsorbant cu ajutorul unor solvenți potriviți. După îndepărtarea solventului din fiecare porțiune eluată, substanțele respective se obțin în stare pură.

Eluția se poate face direct în coloană, utilizînd dizolvanți din ce în ce mai polari, care produc desorbția succesivă a diferiților componenți adsorbiți, iar fracțiunile eluatului se colectează separat. In felul acesta se simplifică operația, întrucît nu mai este necesară urmărirea mișcării și separarea zonelor de adsorbție. Indepărtînd solventul, se obțin substanțele separate în stare pură.

Separarea colorantilor din frunze de spanac.

Materialul necesar. Frunze de spanac, aparatura pentru cromatografia pe coloană reprezentată în fig.nr.82 ; eter de petrol, benzen, alcool metilic, oxid de aluminiu, carbonat de calciu, zahăr pulbere, sulfat de disodiu anhidru; un pahar conic cu dop de sticlă (șlif), pîlnie simplă, insă cu stativ pentru pîlnie, hîrtie de filtru, pîlnie de separare de mărime potrivită, flacoane conice, aparat Kipp generator de dioxid de carbon.

Modul de lucru. Se pregătește coloana de adsorbție după cum urmează: în partea inferioară, deasupra dopului de vată hidrofilă, se introduce un strat de 2 cm înălțime de oxid de aluminiu uscat, apoi un strat de 4 cm înălțime de carbonat de calciu, iar la urmă un strat de zahăr pudră de 6 cm înălțime.

Cîteva foi de spanac proaspăt, tăiate mărunt, se introduc într-un flacon Erlenmeyer prevăzut cu dop de sticlă șlefuit, se tratează cu 45 ml eter de petrol, 5 ml benzen și 15 ml alcool

metilic. Se lasă o oră la temperatura obişnuită şi se agită din cînd în cînd. Apoi se filtrează, iar reziduul se spală pe filtru de 2-3 ori cu acelaşi amestec de dizolvanţi. Filtratele se colectează într-un flacon, din care se trec în pîlnie de separare; se adaugă apă pentru îndepărtarea alcoolului metilic şi, fără să se agite, se lasă în repaos pînă la stratificarea completă. Se îndepărtează stratul apos, iar extractul rămas în pîlnie se agită cu sulfat de disodiu anhidru pentru îndepărtarea urmelor de apă. Se filtrează, iar filtratul care conţine amestecul de coloranţi se trece peste coloana de adsorbţie, care a fost umezită în prealabil cu eter de petrol.

Pe măsură ce extractul eteric străbate coloana, începe formarea zonelor colorate care se observă din ce în ce mai bine. După ce ultimile picături de extract au trecut prin coloana de adsorbţie se developează cromatograma, delimitîndu-se diferitele zone prin spălare cu un amestec de eter de petrol şi benzen (4:1) la care s-a adăugat puţin eter de petrol şi se usucă cu un curent de dioxid de carbon.

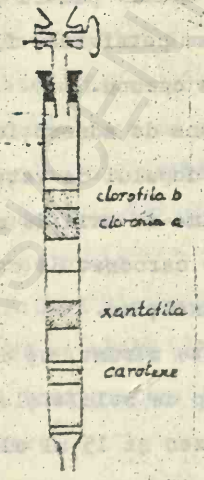


Fig.83

Se disting următoarele zone colorate (fig.83) : în partea inferioară a coloanei o zonă îngustă galbenă, conţinînd carotene (reţinute numai de oxidul de aluminiu); urmează o altă zonă tot galbenă (în stratul de carbonat de calciu), care conţine xantofilă; urmează alte două zone suprapuse (în stratul de zahăr): 1) zona inferioară de culoare verde-albastră conţine clorofila a, iar

2) zona superioară de culoare galben-verde conţine clorofila b.

După ce coloana de adsorbţie s-a uscat puţin, se scoate din tubul de sticlă, se fragmentează mecanic şi apoi din fiecare zonă se separă colorantul respectiv cu un solvent potrivit.

Cromatografia pe hîrtie

Cromatografia pe hîrtie este o metodă de analiză foarte selectivă, cu ajutorul căreia pot fi puse în evidenţă urme de substanţe, care prin alte metode nu pot fi decelate.

In cromatografia pe hîrtie are loc o repartiţie a substanţelor ce se separă între stratul de lichid polar (apă) aderent de hîrtie şi faza mobilă organică, nemiscibilă cu apa. Deci este o cromatografie de repartiţie de tip lichid-lichid (L-L).

Tehnica este simplă şi cuprinde mai multe operaţii:

a) aplicarea probei: din substanţa de analizat, aflată sub formă de soluţie, se aplică o cantitate mică (2-3 cm la unul din capetele hîrtiei (linia de start); b) uscarea spotului; c) developarea ce se face prin cufundarea hîrtiei în lichidul developant. Prin capilarele hîrtiei, lichidul se deplasează spre capătul hîrtiei opus liniei de start pînă la o linie numită frontul solventului. Developarea trebuie să se facă într-o atmosferă închisă, saturată cu vaporii developantului; d) uscarea cromatogramei, evidenţierea spoturilor componentelor separate, identificarea lor; e) determinarea cantitativă a substanţelor separate, prin densitometrie sau prin decuparea spoturilor şi eluarea componentelor de pe hîrtie.

Componentele se identifică prin comparare cu soluţii standard care conţin amestecuri cu compoziţie cunoscută. Identificarea componentelor se poate face şi pe baza factorului de re-

tanţie, numit Rf, cu valori între 0 şi 1.

$$Rf = \frac{\text{viteza substanţei}}{\text{viteza developantului}} = \frac{\text{distanţa parcursă de substanţă}}{\text{distanţa parcursă de developant}}$$

Măsurarea distanţei se face în mm sau cm; dacă petele sînt simetrice se măsoară distanţa pînă la centrul petei. Dacă distribuţia în interiorul petei este asimetrică se consideră punctul de concentraţie maximă, care poate diferi de centrul geometric al petei.

Materialul necesar. Ca suport se utilizează hîrtie cromatografică: Whatman, Schleiche -Schüll etc., cu porozitate diferită. Există şi hîrtie din fibre de sticlă sau tratată în mod special încît funcţionează şi ca schimbător de ioni.

Pentru aplicare se pot folosi micropipete, pipete Pasteur, sau aparate speciale care permit întinderea lineară a spotului şi asigură uscarea rapidă.

Developarea se poate face în aparate speciale de sticlă de diferite forme şi dimensiuni (fig.84). In general aparatele sînt voluminoase fiindcă pentru o separare bună pe hîrtie sînt necesare distanţe mari pe care trebuie să le parcurgă developantul.

In lipsa unor aparate speciale se poate confecţiona un dispozitiv simplu din două vase cilindrice de acelaşi diametru puse cap la cap şi lipite la locul de contact cu bandă de lipit. In centrul cilindrului inferior se introduce un cristalizor mic în care se pune soluţia ce asigură umiditatea atmosferei din cameră iar în jur se toarnă developantul. Hîrtia cromatografică (30 x 30 cm sau 25 x 25 cm) se răsuceşte sub forma unui cilindru şi se leagă marginile cu aţă, introducînd-o în developant.

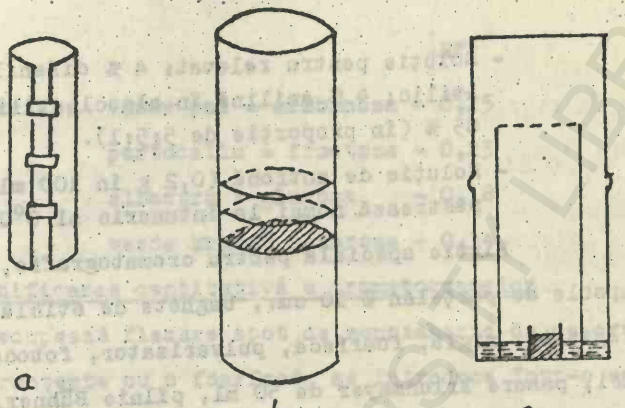


Fig.84 Dispozitiv simplu pentru cromatografia pe hîrtie: a) hîrtia de filtru răsucită sub formă de cilindru; b) camera cromatografică alcătuită din două vase cilindrice lipite cap la cap; c) dispozitivul de cromatografiere conţinînd hîrtia imersată în developant.

Developarea se poate face ascendent, iar în cazul aparatelor speciale, prevăzute cu mai multe cuve, se poate face şi descendent sau circular.

Cromatografia unor glucide

Cromatografia pe hîrtie a luat o dezvoltare deosebită şi constituie o metodă fizico-chimică de separare a unor amestecuri lichide sau gazoase în zone spaţiale diferite.

Substanţele foarte solubile în apă, se separă foarte bine prin cromatografia de repartiţie. In această categorie de substanţe intră în primul rînd glucidele (zaharurile) şi alte clase de substanţe organice.

Reactivi şi materiale necesare:

- Alcool etilic 70 %
- Izopropanol 10 %
- Amestec n -butanol- acid acetic -apă (pentru irigat)

- Soluţie pentru relevat: 4 % difenilamină în alcool etilic; 4 % anilină în alcool etilic; acid fosforic 85 % (în proporţie de 5:5:1).
- Soluţie de antronă (0,2 g în 100 ml H_2SO_4 conc.) se păstrează numai la întuneric şi 0°C.

Hîrtie specială pentru cromatografie, banc de sticlă, capsule de porţelan Ø 10 cm., baghete de sticlă de 15-20 cm., micropipete, riglă, foarfecă, pulverizator, fotocolorimetru, mojare mici, pahare Erlenmayer de 50 ml, pîlnie Bühner.

Modul de lucru: se mojarează 2 g material vegetal proaspăt cu 15 ml alcool etilic 70 %, se trece totul într-un pahar Erlenmayer, se astupă ermetic şi se lasă 24 de ore. Se filtrează la vacuum şi se aduce la 25 ml cu alcool etilic 70 %. Se evaporă într-o capsulă de porţelan pe o baie de apă (50-60°C). Reziduul se recuperează cu 0,5 ml izopropanol 10 % şi se aplică în spoturi de start cîte 0,01 ml pe hîrtie cromatografică. După uscare se pun în bancul de sticlă (unde este amestec butanol + acid acetic + apă) pentru cromatografia ascendentă şi se lasă la irigat 24 de ore. Se scot din banc, se usucă la aer, apoi se revelează cu soluţie 4 % de difenilamină, soluţie 4 % anilină şi acid fosforic 85 % (în proporţie 5 : 5 : 1).

După stropire se ţin la etuvă la 90°C timp de 5-10 minute, apoi se delimitează spoturile de monozaharide obţinute şi se identifică. Paralel, pe o hîrtie de cromatografie se aplică şi spoturi de monozaharide etalon care vor servi la identificarea celor obţinute din materialul de cercetat.

Identificarea calitativă a cromatogramelor

Monozaharidele obţinute se identifică după Rf şi după spoturile de monozaharide cunoscute din cromatogramă.

		Rf
Spoturile:	verde pal = arabinoza	- 0,25
	portocaliu = fructoza	- 0,23
	albastru = glucoza	- 0,18
	verde brun = zaharoza	- 0,14 .

Identificarea cantitativă a cromatogramelor

Se decupează fiecare spot de monozaharid de pe cromatogramă, se mărunţeşte cu o foarfecă, se introduce într-o eprubetă în care se adaugă 3 ml apă distilată. După câteva ore se încălzeşte pe o baie de apă la 45-50°C. Conţinutul de la eluţie se filtrează în balon cotat de 10 ml şi se aduce la semn cu apă distilată. Din acest extract se ia 1 ml cu o pipetă şi se lasă uşor pe peretele unei eprubete încare s-a introdus în prealabil 3 ml reactiv cu antronă (eprubetele se ţin în apă rece tot timpul) se agită continuu până la apariţia culorii albastru-verzi; se introduc probele într-o baie de apă la fierbere 10 minute, se răcesc şi se fotocolorimetrează cu filtru roşu la un fotocolorimetru Pulfrich, sau la un fotocolorimetru FKR-M. Extincţiile obţinute se raportează la curba etalon construită pentru fiecare zahăr în parte.

Tabela nr.1

Curba etalon pentru dozarea glucozei

Reactivi ml.	e p r u b e t a						
	1	2	3	4	5	6	7
Sol.glucoză standard	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0
Apă distilată	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0
Reactiv antronă	3	3	3	3	3	3	3
Concentraţia glucozei în g.	20	40	60	80	100	120	0

La calculul final se ţine seama de diluţia făcută la eluarea spoturilor. Pentru cromatografierea glucidelor se poate

utiliza şi metoda circulară ca în cazul cromatografiei unor cationi (pag. 109).

Separarea cromatografică a unor cationi.

Elementele minerale în concentraţii optime prezintă o importanţă biologică deosebită, atît pentru animale cît şi pentru plante.

In general, toate stările patologice acute ale organismului animal sînt însoţite de perturbări ale metabolismului apei şi electroliţilor.

In plasma sanguină a adultului normal, elementele minerale se găsesc sub formă de cationi (Na^+, K^+, Ca^{2+} şi Mg^{2+}) şi anioni (Cl^-, HCO_3^-, HPO_4^{2-}, SO_4^{2-}), determinarea lor cantitativă avînd o semnificaţie chimică, care în ultimul timp se conturează din ce în ce mai precis.

Reglarea bilanţului apei şi electroliţilor este influenţată de sistemele nervos şi endocrin.

O importanţă deosebită se acordă în prezent utilizării în agricultură a îngrăşămintelor, care pe lîngă azot, fosfor şi potasiu conţin în cantităţi suficiente şi alte microelemente : molibden, vanadiu, cupru, fer, mangan, bor, cobalt, zinc etc. Ridicarea productivităţii animalelor domestice este strîns legată de asigurarea unui conţinut optim de microelemente în furaje. In acest sens este semnificativă folosirea pe scară largă a compuşilor cobaltului, iodului şi cuprului în zootehnie, lucru care s-a dovedit o măsură eficace.

Rolul biologic deosebit al elementelor minerale constă în faptul că aproape toate procesele biochimice din organism se realizează cu ajutorul enzimelor, a căror activitate depinde de

prezenţa unor oligoelemente de unde şi denumirea lor de "elemente catalitice" sau "vitamine anorganice", pe de altă parte lipsa sau excesul lor şi înlocuirea celor normale cu altele "anormale" conduc la tulburări metabolice care reprezintă domenii extinse ale patologiei moderne.

Animalele iau elementele minerale direct (prin apă, săruri), prin intermediul vegetalelor, şi indirect prin consumul de carne. Plantele le iau din sol, de obicei printr-un proces fizic de difuziune.

Principiul metodei. Amestecul de cercetat se pipetează într-un punct bine determinat pe hîrtia cromatografică plasat pe linia de start. Hîrtia se usucă şi se introduce în vasul cu faza mobilă (fază migratoare, eluant), avînd grijă ca linia de start să nu fie imersată în lichid. Vasul cu eluant şi hîrtia suspendată cu clame speciale se introduce într-un spaţiu închis denumit tanc cromatografic saturat cu vapori de eluant.

In momentul în care eluantul ce irigă hîrtia atinge linia de start are loc o repartiţie a moleculelor diferiţilor componenţi din amestec între faza mobilă şi faza staţionară. Dacă curgerea fazei mobile nu se face prea repede, atunci raportul concentraţiilor într-un anumit component din amestec din faza mobilă şi din faza staţionară se apropie de echilibru. Moleculele antrenate de faza mobilă sînt transportate într-un punct următor pe cromatogramă. Aici însă concentraţia substanţei în faza staţionară nu va fi în echilibru cu concentraţia substanţei din faza mobilă. Pentru restabilirea echilibrului o parte din substanţă trece din faza mobilă în faza staţionară. Fracţiunea de substanţă rămasă în faza mobilă va fi transportată mai

departe. In acest mod pata de substanţă aplicată iniţial va migra de-a lungul hîrtiei, în sensul de deplasare al fazei mobile, cu o viteză dependentă de funcţia de separare a substanţei respective. Fenomenele de repartiţie expuse se repetă de mai multe ori pînă ce faza mobilă atinge o valoare maximă, denumită frontul eluantului.

După uscare cromatograma se tratează cu reactivi specifici de culoare, procesul fiind cunoscut sub denumirea de developare.

Mărimea care defineşte poziţia petelor de culoare pe cromatogramă este R_F care reprezintă viteza de migrare relativă raportată la frontul eluantului sau raportul dintre substanţa de la start la pata de culoare X_M şi distanţa de la start la frontul eluantului X_K.

$$R_F = \frac{X_M}{X_K}$$

R_F are o valoare constantă ce nu depinde de concentraţie, de punctul de plecare şi de distanţa dintre frontul eluantului şi cuva cu eluant. Valorile R_F sînt constante pentru o substanţă dată numai dacă se respectă strict condiţiile de termostatare, omogenizare a eluantului, saturarea atmosferei din tanc cu vapori de eluant şi compoziţia eluantului.

După modul de irigare al hîrtiei metodele întîlnite în cromatografie sînt: ascendentă, descendentă şi circulară.

In lucrarea de faţă se va folosi metoda circulară.

Modul de lucru.

1.Se decupează o rondelă de hîrtie după model (fig.85).Se îndoaie apoi figia decupată căpătînd aspectul unui vîrf de pioneză.

2.Se pipetează amestecul (etalon) cu o micropipetă în centrul rondelei de hîrtie.Diametrul picăturii nu trebuie să depăşească 0,5 cm.

3.Se usucă la suflător.

4.Se introduce hîrtia între două cutii Petri avînd grijă ca numai vîrful benzii de hîrtie decupată să intre în eluant (fig.86).Compoziţia eluantului este C_2H_5OH;CH_3OH;HCl în proporţiile 5 : 5 : 1. Cutiile Petri cu hîrtie se introduc într-un exicator în care se află acelaşi amestec în proporţiile 1 : 1 : 5.Se lasă să migreze frontul pînă ajunge la 2 cm de marginea rondelei.

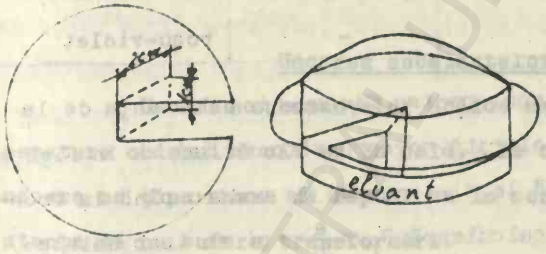


Fig.85 Fig.86

5.Se notează cu creionul frontul eluantului.

6.Se scoate hîrtia şi se usucă la etuvă la 40°C.

7.Se developează în ordine cu următorii developanţi : rodizonat de sodiu,care se pipetează în centrul hîrtiei la linia de start cînd apare o coloraţie roşie, $[Fe(CN)_6]K_4$,difenilcarbazidă în alcool etilic.

8.Se usucă hîrtia la etuvă la 40°C.

9.Se pulverizează apoi hîrtia cu $[Fe(CN)_6]K_4$ în soluţie pînă ce apar pete caracteristice de culoare.Se usucă din nou hîrtia la 40°C.

10.Se pulverizează hîrtia cu difenilcarbazidă şi se usucă hîrtia.

Cu ajutorul tabelei 2 se identifică ionii care au fost prezenţi în amestec,după coloraţie.

Tabela nr.2

Ionii	Developanţi		
	Rodizonat de Na 0,1 %	$[Fe(CN)_6]K_4$ 5 %	Difenilcarbazidă 1% în C_2H_5OH
Ba^{+2},Sr^{+2}	roşu	-	-
Fe^{+3}	-	albastru	-
Cu^{+2}	-	maron	-
Zn^{+2}	-	-	roşu-violet

Se măsoară apoi pentru fiecare ion distanţa de la centru pînă la zona colorată corespunzătoare (a) ca în figura nr.87 şi se raportează la distanţa de la centru pînă la frontul eluentului(b).Se calculează $R_f = \frac{a}{b}$ şi se trec datele obţinute într-un tabel.

Fig.87

11.In paralel cu proba etalon se introduce în al doilea exicator în condiţii identice o hîrtie pe care s-a pipetat amestecul de analizat.După tabel se identifică ionii prezenţi.

USCAREA SUBSTANŢELOR

Intrucît materialele naturale, produsele fabricate şi substanţele obţinute în laborator prin sinteză sau pe alte căi conţin în general proporţii variate de umiditate, pentru executarea unor lucrări de laborator, pentru depozitare şi conservare, sau în scopul unor necesităţi de utilizare, ele se supun unor anumite operaţii pentru îndepărtarea parţială sau totală a umidităţii, respectiv uscării.

Procedeele folosite pentru îndepărtarea umidităţii depind atît de starea fizică a substanţelor cît şi de condiţiile care se impun funcţie de natura lor chimică etc. Cele ce urmează se referă la procedeele de uscare a substanţelor solide şi lichide cele mai des utilizate în practica de laborator.

Uscarea substanţelor solide

Uscarea substanţelor solide se poate face atît la temperatura obişnuită cît şi la cald. La alegerea procedeului de uscare se ţine seama de faptul ca în condiţiile respective substanţa să nu sufere transformări.

Uscarea la temperatură obişnuită

Substanţele care nu sînt higroscopice şi cristalele care conţin apă de cristalizare pe care nu trebuie să o piardă, se pot usca la temperatură obişnuită folosind, după caz, unul din procedeele următoare:

- dacă substanţa solidă a fost separată de faza lichidă prin filtrare, se desface filtrul pe care se găseşte substanţa umedă, se aşează pe o sticlă de ceas şi se lasă să se usuce la aer;

- cu ajutorul unei baghete sau a unei spatule, substanţa se întinde în strat subţire de maximum 10 mm grosime pe o hîrtie de filtru de mărime potrivită, sub care se mai pun două trei hîrtii de filtru; apoi se acoperă cu alte două-trei hîrtii de filtru şi se presează uşor. Hîrtiile de filtru care vin în contact cu substanţa se reînnoiesc pînă ce nu se mai umezeşe.

- substanţa se întinde în strat subţire pe o placă specială de porţelan poros care absoarbe umezeala şi se presează uşor cu ajutorul unei spatule de sticlă, de porţelan, de plexiglas sau de nichel şi se lasă să se usuce.

In toate cazurile uscarea se poate considera terminată, cînd la amestecare substanţa nu mai aderă la baghetă (spatulă).

Substanţele higroscopice se usucă numai în exicator, iar agentul de uscare care se pune în interior, se alege astfel încît să nu reacţioneze chimic cu substanţa supusă uscării. După caz, se poate folosi unul din procedeele următoare:

- substanţa se întinde pe o sticlă de ceas sau într-un cristalizator şi se introduce într-un exicator (fig.88 a), în care se găseşte un agent deshidratant, de exemplu pentaoxidul de difosfor (P_4O_{10}), acidul sulfuric concentrat, sau clorură de calciu ($CaCl_2$) granulată;

- dacă substanţa cedează uşor amoniac (NH_3) uscarea se face pe hidroxid de sodiu (NaOH) în bastoane, sau pe calce sodată, care este un amestec de hidroxid de sodiu (sodă caustică) şi oxid de calciu (var nestins);

- dacă substanţa nu este volatilă la temperatura obişnuită, uscarea se poate grăbi folosind un exicator de vid (fig. 88 b) din care apoi se evacuează parţial aerul cu ajutorul

unei trompe de apă sau pompe de vid. În acest caz se impun unele precauţii: nu se face un vid prea înaintat, iar după terminarea operaţiei se închide în primul rînd robinetul exicatorului, apoi se întrerupe legătura cu trompa de apă şi abia la urmă se închide apa.

Fig.88

Uscarea la încălzire (în etuvă). Substanţele stabile la încălzire se pot usca în etuvă. Cele mai simple etuve sînt nişte cutii metalice, prevăzute cu rafturi din acelaşi material, cu un orificiu pentru termometru şi care pot fi încălzite cu flacăra unui bec. Cele mai bune sînt etuvele electrice (fig.89) în care se pot obţine temperaturi constante.

Pentru uscarea substanţelor în etuvă se pot folosi diferite procedee:

- dacă substanţa solidă a fost separată de faza lichidă prin filtrare, uscarea în etuvă se face direct pe pîlnie ;

Fig. 89

- filtrul pe care se găseşte substanţa umedă se scoate din pîlnie, se desface şi se pune pe o sticlă de ceas;

- substanţa se întinde direct pe o sticlă de ceas, într-un cristalizator, sau într-o capsulă şi apoi se intro-

duce în etuvă; etuva se închide şi se reglează pentru temperatura necesară.

Observaţie. Nu este permisă uscarea în etuvă a substanţelor care conţin resturi de solvenţi volatili şi inflamabili ca eter, alcool, benzen etc.

Uscarea substanţelor lichide

Pentru uscarea substanţelor lichide obţinute prin separarea din soluţie apoasă sau dintr-un amestec apos, precum şi a solvenţilor organici utilizaţi în mod curent în practica de laborator, se folosesc substanţe care absorb apa sau care o descompun, cu condiţia să nu reacţioneze cu lichidul supus uscării. De exemplu, sodiul metalic poate fi folosit cu succes pentru uscarea hidrocarburilor şi a eterilor simpli, însă nu se întrebuinţează pentru uscarea derivaţilor halogenaţi şi nici a alcoolilor, cu care reacţionează.

De obicei se utilizează următorii agenţi de uscare: săruri anorganice anhidre care absorb apa (clorura de calciu $CaCl_2$, sulfat de sodiu Na_2SO_4, sulfat de cupru $CuSO_4$), baze solide care absorb apa: hidroxid de sodiu NaOH, hidroxid de potasiu KOH, oxid de calciu, CaO (var nestins), sodiu metalic care descompune apa etc., cu condiţia ca substanţa respectivă să nu reacţioneze cu lichidul.

Pentru uscarea derivaţilor halogenaţi se foloseşte clorura de calciu; în cazul alcoolilor se utilizează carbonatul de potasiu, sulfatul de cupru şi oxidul de calciu, iar în cazul fenolilor sulfatul de sodiu; în cazul aldehidelor se foloseşte clorura de calciu; în cazul cetonelor carbonatul de potasiu şi clorura de calciu; în cazul eterilor micşti se foloseşte sul-

fatul de sodiu şi clorura de calciu; în cazul nitroderivaţilor se foloseşte clorura de calciu şi sulfatul de sodiu; în cazul acizilor organici se foloseşte sulfatul de disodiu; în cazul aminelor se foloseşte hidroxidul de potasiu şi sulfatul de dipotasiu.

Modul de lucru. In mod obişnuit, lichidul care conţine urme de apă se introduce într-un flacon (Erlenmeyer) uscat, se adaugă o cantitate potrivită de substanţă deshidratantă, se agită puţin, se închide flaconul cu un dop de sticlă, de plută sau de cauciuc (după caz) şi apoi se lasă câteva ore la temperatură obişnuită, agitîndu-l din cînd în cînd pentru realizarea unui contact cît mai bun cu agentul de uscare.

In cazul lichidelor volatile cum este de exemplu eterul, filtrarea nu se recomandă, deoarece prin evaporare intensă, însoţită de scăderea temperaturii, are loc o condensare de vapori de apă din atmosferă şi, în consecinţă, lichidul se hidratează din nou. De aceea, anhidrizarea eterului se realizează distilîndu-l pe sodiu metalic.

CONTROLUL PURITĂŢII SUBSTANŢELOR. DETERMINAREA PRINCIPALELOR CONSTANTE FIZICE

Determinarea punctului de topire

Punctul sau temperatura de topire este temperatura la care o substanţă trece din faza solidă în faza lichidă. Temperatura de topire este o constantă caracteristică pentru substanţele solide. O substanţă pură cristalizată se topeşte întotdeauna la aceeaşi temperatură, care se menţine constantă în tot timpul topirii. In general, substanţele pure se topesc brusc pe intervalul de $1^{o}C$ sau chiar pe un interval mai mic de $0,5^{o}C$.

Orice impuritate contribuie la coborîrea punctului de topire şi, în consecinţă, o temperatură de topire mai scăzută şi un interval larg de topire indică prezenţa impurităţilor.

Materialul necesar. Dispozitivul special pentru determinarea punctului de topire (fig.90 b) sau, în lipsa acestuia, un flacon Erlenmeyer de circa 50 ml (fig.90 a) tubuşoare capilare de sticlă închise la unul din capete de 7-8 cm lungime şi un diametru aproximativ de 1 mm; un termometru, bec de gaz, stativ cu clemă, pirostie sau un inel cu clemă, pînză metalică cu azbest, lichid pentru baia de încălzire (acid sulfuric concentrat pur pentru temperaturi pînă la 280-300°C, glicerină, ulei de parafină sau ulei de silicon pentru punctele de topire între 200-280°C, amestecuri de acid sulfuric concentrat şi de sulfat de potasiu în diferite proporţii pentru substanţele cu puncte de topire peste 300°C). Figura nr.90 reprezintă două dispozitive şi instalaţii pentru determinarea punctului de topire.

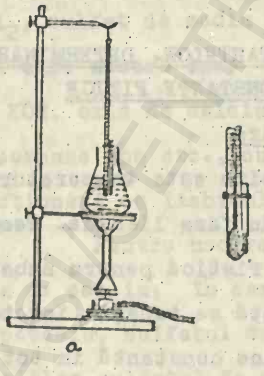
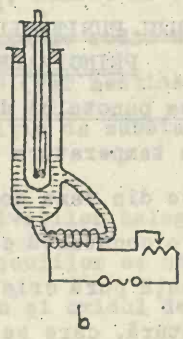


Fig.90



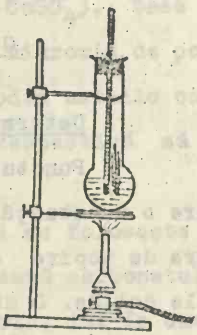


Fig.91

Modul de lucru. Substanţa uscată şi fin pulverizată se introduce în tubuşor, cufundîndu-l cu capătul deschis în substanţă şi apoi lovind uşor capătul sudat, pentru ca substanţa să cadă pe fund şi să se taseze; coloana de substanţă în tubuşor trebuie să aibă o înălţime de 3-5 mm. Apoi tubuşorul se şterge bine şi se fixează la tija termometrului cu ajutorul unui inel de cauciuc sau a unei picături de acid sulfuric, avînd grijă ca substanţa să se găsească în dreptul rezervorului cu mercur.

Termometrul, cu tubuşorul capilar fixat de el, se introduce într-o baie de încălzire, de obicei în acid sulfuric concentrat. Baia de acid sulfuric concentrat se încălzeşte încet, întrucît iniţial temperatura nu trebuie să urce mai mult de 5-6° pe minut, apoi mai mult de 1-2° pe minut, iar în preajma topirii numai cu 0,5° pe minut. Se consideră punct de topire temperatura la care se lichefiază brusc întreaga masă de substanţă.

Observaţie. Dacă se bănuieşte că o substanţă de analizat este identică cu una cunoscută prin faptul că se topeşte la aceeaşi temperatură şi are un aspect asemănător, se poate verifica acest lucru prin determinarea punctului de topire al amestecului celor două substanţe. Dacă cele două substanţe sînt identice, punctul de topire al amestecului va fi acelaşi. Dacă însă substanţele sînt diferite, punctul de topire al amestecului va fi mai scăzut şi topirea se va produce într-un interval de temperaturi, deoarece fiecare substanţă va prezenta faţă de cealaltă o impuritate.

In cazul substanţelor izomorfe proba amestecului nu este concludentă.

Determinarea punctului de fierbere

Punctul de fierbere, reprezentînd o constantă fizică caracteristică a substanţelor lichide, poate servi drept criteriu a purităţii lor. Intrucît punctul de fierbere este influenţat de presiunea la care se face determinarea, lîngă cifra care reprezintă temperatura de fierbere trebuie să se indice presiunea respectivă (de exemplu, apa are p.f. = 100°C/760 mm Hg).

Dacă substanţa lichidă este în cantitate destul de mare, determinarea punctului de fierbere se poate face în timpul distilării, atît la presiune atmosferică, cît şi la presiune redusă. In mod obişnuit însă pentru determinarea punctului de fierbere se folosesc dispozitive speciale care necesită cantităţi foarte mici de lichid.

Unul din cele mai simple dispozitive este cel imaginat de către Sivolobov (fig. 91).

Determinarea punctului de fierbere prin metoda Sivolobov.

Materialul necesar. Substanţă pentru determinarea punctului de fierbere; eprubetă cu diametru mic, tubuşor capilar închis prin topire la 4-5 mm de unul din capete, termometru, inel de cauciuc, baie de acid sulfuric, bec de gaz, stativ cu clemă şi inel, pînză metalică cu azbest.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă îngustă (1) se introduc cîteva picături din lichidul de cercetat; în lichid se introduce o capilară fină (2), închisă prin topire la 4-5 mm de la capătul ei inferior; apoi eprubeta se fixează cu un inel de cauciuc la un termometru şi astfel se introduce într-o baie de acid sulfuric concentrat. Se începe încălzirea, urmărind temperatura şi fenomenele din capilară. Inainte de a se ajunge

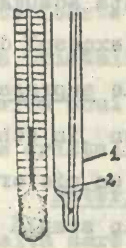


Fig.92

la punctul de fierbere al lichidului, din capilară încep să se degaje bule de aer care se înmulţesc mereu, iar la temperatura (punctul) de fierbere a substanţei se degajă un şir de bule mărunte de vapori. Vaporii, care se formează în masa lichidului, antrenează aerul din capilară, iar cantitatea mică de aer din capilară asigură întreţinerea unei fierberi regulate pentru un scurt timp. In momentul apariţiei şirului neîntrerup de bule, se notează temperatura corespunzătoare punctului de fierbere a lichidului respectiv, la presiunea atmosferică.

SOLUŢII

Prepararea unor soluţii de anumite concentraţii.

Se numeşte soluţie un amestec omogen alcătuit din două sau mai multe substanţe, care formează o singură fază: gazoasă, lichidă, sau solidă. Substanţa care predomină din punct de vedere cantitativ se numeşte solvent sau dizolvent, iar substanţa care se găseşte în cantitate mai mică se numeşte solvat sau substanţă dizolvată.

Proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un anumit dizolvant se numeşte solubilitate. Solubilitatea substanţelor depinde de natura lor, de natura dizolvantului, de temperatură şi uneori de presiune. Există o anumită concentraţie maximă până la care poate creşte cantitatea de substanţă dizolvată într-un lichid la o temperatură dată. O soluţie care conţine cantitatea maximă de substanţă dizolvată, se numeşte soluţie saturată. Intr-o soluţie saturată, la temperatura respecti-

va ce se mai dizolvă o nouă cantitate de substanţă adăugată. Dacă răcirea unei soluţii saturate se face lent, excesul de substanţă poate rămîne în soluţie formînd o soluţie suprasaturată. O soluţie suprasaturată este un sistem omogen în echilibru instabil. Este suficient să se introducă în ea un mic cristal de substanţă identică cu cea dizolvată, sau prin simplă agitare a soluţiei sau prin frecare cu o vergea a peretelui interior al vasului cu soluţia respectivă, pentru ca substanţa dizolvată să cristalizeze.

Cantitatea maximă dintr-o substanţă care se dizolvă în 100 g apă sau alt dizolvant la o anumită temperatură se numeşte coeficient de solubilitate al acestei substanţe sau simplu solubilitate.

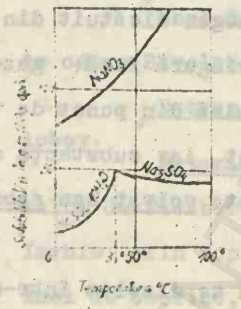


Fig.93

După cum cantitatea de substanţă dizolvată este egală, mai mică dar apropiată, sau mult inferioară coeficientului de solubilitate, soluţia este saturată, concentrată, respectiv diluată.

In general, solubilitatea substanţelor creşte cu ridicarea temperaturii (fig.93). Există însă substanţe,de exemplu sulfatul de disodiu, $Na_2SO_4.10\ H_2O$,la care coeficientul de solubilitate creşte pînă la o anumită limită,apoi scade.

Prepararea unei soluţii suprasaturate

Dacă răcirea unei soluţii saturate se face lent, excesul de substanţă poate rămîne în soluţie formînd în acest caz o soluţie care conţine o cantitate mai mare de solut decît soluţia saturată a aceleiaşi substanţe la aceeaşi tempera-

tură şi presiune. O asemenea soluţie, numită soluţia suprasaturată, este foarte nestabilă, în sensul că o simplă agitare poate provoca cristalizarea excesului de substanţă dizolvată, sau introducerea unui cristal cît de mic a aceleeaşi substanţe (germene de cristalizare).

Materialul necesar. Tiosulfat de disodiu ($Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$) sau o altă sare, eprubetă, apă distilată, bec de gaz, stativ pentru eprubete, termometru.

Modul de lucru. Se prepară într-o eprubetă o soluţie saturată de tiosulfat de disodiu, folosind 1-2 ml apă distilată şi 3-4 g tiosulfat. Pentru aceasta se poate folosi unul din procedeele indicate la pagina 63 . Se introduce în eprubetă întreaga cantitate de tiosulfat de sodiu (3-4 g), se adaugă apa distilată (1-2 ml) şi apoi se încălzeşte cu atenţie pînă cînd toată sarea se dizolvă. (La 40°C, o soluţie saturată de tiosulfat de disodiu conţine 102 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ dizolvate în 100 g apă).

Se întrerupe încălzirea, eprubeta se astupă cu un dop de vată şi, fără a agita, se lasă soluţia să se răcească încet pînă la temperatura camerei. Astfel se poate obţine o soluţie suprasaturată, din care nu are loc separarea de cristale, deşi la temperatura respectivă conţine o cantitate mai mare de substanţă decît este necesar pentru saturarea ei.

Se scoate dopul şi apoi se introduce un cristal de tiosulfat de disodiu. Se produce cristalizarea, întîi în jurul cristalului, iar apoi în toată masa soluţiei. Se poate constata încălzirea soluţiei, fie cu un termometru, fie simplu, cu mîna. Căldura degajată este căldura care a fost absorbită pentru dizolvarea tiosulfatului de disodiu şi care, prin trecerea sării în

stare solidă, este redată.

Exprimarea cantitativă a concentrației soluțiilor și prepararea soluțiilor de anumite concentrații

Prin concentrația unei soluții se înțelege mărimea care exprimă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată, lichidă sau gazoasă (solut) și cantitatea sau volumul de dizolvant (solvent), sau de soluție obținută. Concentrația soluțiilor poate fi exprimată în diferite moduri, de exemplu, prin cantitățile relative ale componenților în unități de masă, în unități de volum, în număr de moli etc.

1. Concentrația procentuală masică (de masă, în greutate, % g), numită de obicei numai concentrație procentuală, se exprimă în grame de substanță dizolvată în 100 grame de soluție. De exemplu, o soluție a cărei concentrație procentuală masică este 10 %, conține 10 g de substanță dizolvată în 100 g soluție sau 90 g solvent. Suma concentrațiilor procentuale ale componenților unei soluții este egală cu 100.

Concentrația procentuală masică reprezintă masa solutului raportată la masa soluției, multiplicat cu 100. Astfel, dacă se notează cu m_1 (g) masa solutului și cu m_2 (g) masa soluției, atunci concentrația procentuală masică este:

$$c = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100,$$

conform raționamentului:

m_2 g soluție conțin m_1 g solut
100 g " " x " "

$$x = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 = \text{g solut/100 g soluție}$$

Exemplu. Să se exprime, în procente, concentrația soluției formată din 240 g apă și 60 g clorură de sodiu.

Rezolvare: Cantitatea soluției rezultată prin dizolvarea clorurii de sodiu în apă este: 240 + 60 = 300 g. In procente, concentrația soluției respective este:

$$c = \frac{60}{300} \cdot 100 = 20\ \%$$

2. Concentrația procentuală volumică (în volume, % vol.) se exprimă în ml de substanță dizolvată lichidă sau gazoasă (solut) la 100 ml soluție. Concentrația procentuală în volume reprezintă raportul dintre volumul solutului și volumul soluției, multiplicat cu 100. Astfel, dacă v_1 este volumul solutului și v_2 este volumul soluției, atunci concentrația volumică este:

$$\%\ \text{vol} = \frac{v_1}{v_2} \cdot 100$$

De exemplu, o soluție de 10 % vol. conține 10 volume (ml) solut în 100 ml de soluție.

Exprimarea concentrației procentuale în volume se folosește mai ales la soluții sau amestecuri de două lichide.

Concentrația exprimată prin masa solutului raportată la volumul soluției este un mod uzual de a exprima concentrația unei soluții. Ca unitate de volum se consideră de obicei 1 litru (1000 ml), dar și 100 ml sau 1 ml. De exemplu, dacă 1 litru soluție de clorură de sodiu conține 8,6 g NaCl, concentrația soluției este de 8,6 g NaCl/l.

Masa de solut, exprimată în grame, conținută într-un ml de soluție se numește titru și se notează cu T.

Exemplu. In 250 ml soluție de hidroxid de sodiu s-au dizolvat 4 grame de NaOH. Care este concentrația hidroxidului, exprimată în grame la litru, la temperatura de lucru ?

Rezolvare: 250 ml = 0,250 l

0,250 l ..... 4 g NaOH

1 litru ..... $\frac{4}{0,250}$ = 16 g NaOH

Deci, concentraţia soluţiei respective este de 16 g NaOH/l

3. Concentraţia molară, numită şi molaritate, reprezintă numărul de moli (molecule-gram) de substanţă dizolvată (solut) în 1000 ml de soluţie şi se notează cu m, cu M sau cu m_v. După cum 1 litru de soluţie conţine 1 mol, 0,1 mol, 0,01 mol, 2 mol etc., se deosebesc soluţii molare (m), decimolare (0,1 m, 10^{-1}m), centimolare (0,01 m, 10^{-2} m), dublu molare (2 m) etc.

De exemplu, H_2SO_4 are masa moleculară 98,08 iar 98,08 g H_2SO_4 reprezintă o moleculă-gram de acid sulfuric. Prin urmare, o soluţie molară de H_2SO_4 conţine 98,08 g H_2SO_4 la litru, o soluţie decimolară (0,1 m) conţine 9,808 g la litru, o soluţie centimolară (0,01 m) conţine 98,08 x 0,01 = 0,9808 g H_2SO_4 la litru. În general, deci, cantitatea de substanţă la litru de soluţie este dată de relaţia:

$$M.m = g \text{ subst./l} = G$$

în care M reprezintă masa moleculară a substanţei dizolvate, m este molaritatea soluţiei iar G este cantitatea de solut în grame.

Invers, cunoscînd cantitatea de substanţă dizolvată la litru de soluţie, se poate calcula molaritatea soluţiei după relaţia:

$$m = \frac{G}{M}$$

Exemplu 1. Să se calculeze molaritatea soluţiei care conţine 66,248 g KOH la litru.

Rezolvare: $m = \frac{66,248}{56} = 1,183$

Molaritatea soluţiei este deci 1,183 m.

Exemplu 2. Să se calculeze molaritatea soluției care conține 16 g NaOH în 500 ml de soluție.

Rezolvare: Dacă se consideră relația $m = \frac{g\ subst./l}{M}$, se face următorul raționament: 500 ml sol ..... 16 g NaOH
1000 ml sol ..... x g NaOH

$$x = \frac{16.1000}{500} = 32 \text{ g NaOH}$$

$$m = \frac{32}{40} = 0,8$$

Molaritatea soluției este deci 0,8 m

Dacă se folosește relația $m = \frac{m_1}{M.v.}$, se face următorul calcul:

$$m = \frac{16}{40.0,500} = 0,8$$

Exemplu 3. Ce cantitate de NaCl este necesară pentru a prepara 200 ml soluție 0,2 m ?

Rezolvare: Se calculează ce cantitate de substanță se găsește în 0,2 mol NaCl (1 mol NaCl = 58,5 g):

$$0,2 \text{ mol} = 0,2.58,5 = 11,7 \text{ g}$$

Se calculează cantitatea de NaCl necesară pentru 200 ml soluție 0,2 m ,pe baza următorului raționament:

1000 ml soluție conțin 11,7 g NaCl
200 ml " " x " "

$$x = \frac{11,7.200}{1000} = 2,34 \text{ g NaCl}$$

4. Concentrația molală (molalitatea) reprezintă raportul dintre numărul de moli de substanță dizolvată și 1000 grame de dizolvant. Se notează cu m, cu m_g, sau cu M. Se deosebesc soluții molale, decimolale, centimolale, milimolale, 2-molale sau dublu molale etc.

Dacă m_1(g) de solut, care are masa moleculară M, sînt dizolvați în m_2 (g) de solvent, atunci molalitatea acelei solu-

ţii se poate calcula după relaţia:

$$m_g = \frac{m_1 \cdot 1000}{M \cdot m_2}$$

- Concentraţia normală (normalitatea) reprezintă numărul de echivalenţi-gram (vali) de solut existenţi într-un litru de soluţie şi se notează cu n, sau cu N. Se deosebesc soluţii normale (n), decinormale (0,1 n sau 10^{-1}n), centinormale (0,01n), seminormale (0,5 n), dublu-normale sau doi-normale (2 n) etc., în funcţie de numărul de vali existenţi într-un litru de soluţie. De exemplu, o soluţie 1 n H_2SO_4 conţine 1 echivalent-gram H_2SO_4/ litru, o soluţie 0,1 n H_2SO_4 conţine 0,1 echivalenţi-gram H_2SO_4/ litru. Deoarece 1 val H_2SO_4 are 49 g, 1 litru soluţie normală conţine 49 g. H_2SO_4, soluţia decinormală (0,01 n) conţine 4,9 g. H_2SO_4, soluţia centinormală (0,01 n) conţine 0,49 g. H_2SO_4, soluţia 2 normală (2 n) conţine 98 g H_2SO_4 etc.

Determinarea densităţii soluţiilor

Se numeşte densitate, sau masă specifică, masa unităţii de volum a unei substanţe; se notează de obicei cu d şi se exprimă prin raportul dintre masa m a substanţei şi volumul ei V:

$$d = \frac{m}{V} \ (g/cm^3)$$

Raportul dintre greutatea G şi volumul V al unei substanţe se numeşte greutate specifică a acelei substanţe şi se notează cu ρ

$$\rho = \frac{G}{V}$$

Deoarece greutatea unui corp este egală cu produsul dintre masa corpului şi acceleraţia gravitaţională g:

$$G = m \cdot g$$

relaţia precedentă se poate scrie:

$$\rho = \frac{G}{V} = \frac{m \cdot g}{V}$$

Aceste două relaţii arată că în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, densitatea sau masa specifică a unui corp este invariabilă, în timp ce greutatea specifică este diferită în locuri diferite ale globului.

Densitatea este o proprietate caracteristică pentru o substanţă, în anumite condiţii de temperatură şi presiune; schimbarea temperaturii şi a presiunii determină schimbarea volumului şi deci şi a densităţii. In cazul determinării densităţii substanţelor lichide numai influenţa presiunii este neglijabilă, în schimb temperatura trebuie menţinută riguros constantă, indicînd valoarea acesteia.

La dizolvarea în solvenţi lichizi a gazelor, lichidelor şi solidelor, densitatea creşte odată cu cantitatea de substanţă dizolvată. Creşterea densităţii este limitată de solubilitatea substanţei.

Densitatea soluţiilor variază în funcţie de concentraţie; de aceea, concentraţia unei substanţe într-o soluţie poate fi determinată din valoarea densităţii soluţiei.

In practică se utilizează tabele în care sînt trecute concentraţia procentuală şi cantitatea de substanţă în grame dizolvată la 1 litru de soluţie.

Pentru determinarea densităţii unei soluţii,respectiv a unui lichid, se utilizează frecvent densimetrele. Metoda se bazează pe legea lui Arhimede.

Densimetrele, numite şi areometre, sînt instrumente formate dintr-un plutitor de sticlă gol, care are la partea lui

superioară o scară, iar la partea inferioară un mic rezervor greu (umplut de obicei cu alice); datorită greutăţii, densimetrele cufundate în lichid se menţin în poziţie verticală (fig. 94). Densimetrele sînt calibrate pentru o temperatură determinată, indicată pe scară. Pe scară sînt marcate diviziuni corespunzătoare valorilor densităţilor. Folosind o serie de densimetre, se poate determina repede densitatea unui lichid.

Modul de lucru. Se toarnă soluţia de cercetat într-un cilindru îngust şi uscat avînd o capacitate de 250-300 ml cu diametrul de 5 cm, avînd grijă ca în momentul umplerii să nu se formeze bule de aer sau spumă. Pentru aceasta, lichidul se toarnă pe pereţii cilindrului. Apoi soluţia de cercetat se aduce la temperatura de etalonare a densimetrului cu ajutorul unei băi. Densimetrul curat şi uscat se scufundă cu atenţie în lichidul de cercetat, ţinîndu-l de capătul superior. Se dă drumul numai dacă densimetrul pluteşte, evitînd căderea şi spargerea acestuia. Citirea se face după ce densimetrul a ajuns în poziţie de repaos. In momentul citirii ochiul trebuie să fie la nivelul lichidului, luîndu-se în considerare marginea inferioară a meniscului. De exemplu, indicaţia densimetrului corespunde la o densitate de 1,126. Dacă în tabela cu densităţi lipseşte valoarea 1,126 dar se găsesc valori apropiate de aceasta, ca de exemplu pentru soluţia de acid sulfuric:

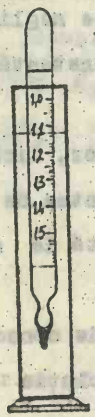


Fig.94

Densitatea	Concentraţia %
1,120	17,01
1,130	18,31

atunci concentraţia procentuală se determină prin metoda interpolării (determinarea valorii intermediare, din două valori apropiate cunoscute). In acest scop se fac următoarele calcule:

- Se găseşte diferenţa dintre valorile densităţii şi ale concentraţiei, date în tabelă.

1,130 ..... 18,31 %
1,120 ..... 17,01 %

0,010 ..... 1,30 %

- Se găseşte diferenţa dintre valoarea determinată cu densimetrul şi valoarea mai mică din tabelă:

$$1,126 - 1,120 = 0,006$$

- Se stabileşte proporţia:

0,010 ..... 1,30 %
0,006 x

$$x = \frac{(1,30 \cdot 0,006)}{0,010} = 0,78\ \%$$

- Cifra găsită se adaugă la concentraţia mai mică luată din tabelă:

$$17,01 + 0,78 = 17,79\ \%$$

Prepararea soluţiilor prin diluare

In practica de laborator sînt frecvente cazurile cînd din soluţii cu concentraţii mai mari trebuie să se obţină soluţii cu concentraţii mai mici, fie prin diluare cu apă, respectiv cu solventul cu care s-a obţinut soluţia, fie prin amestecare cu soluţii mai diluate.

Regula amestecurilor. O regulă des utilizată la prepararea soluţiilor de o anumită concentraţie, pornind de la două soluţii de concentraţii diferite, una de concentraţie mai mare şi cealaltă de concentraţie mai mică, sau pornind de la o soluţie de anumită concentraţie şi o nouă cantitate de solvent, este

regula amestecurilor, care se enunţă astfel :cantităţile de soluţii care se amestecă sînt invers proporţionale cu valorile diferenţelor dintre concentraţiile lor şi concentraţia soluţiei obţinute.

Expresia matematică a acestei reguli se deduce astfel: dacă se amestecă soluţiile A şi B de concentraţii a, respectiv b, va rezulta o nouă soluţie C, de concentraţie intermediară c.

Dacă se notează cu g_A şi g_B cantităţile de soluţii iniţiale A şi B, exprimate în grame (pentru soluţii a căror concentraţie se exprimă în procente) sau litri (pentru soluţii molare sau normale), se pot scrie următoarele relaţii:

$$a \cdot g_A + b \cdot g_B = c(g_A + g_B)$$

$$g_A(a - c) = g_B(c - b)$$

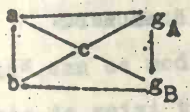
Din ultima ecuaţie se deduce relaţia:

$$\frac{g_A}{g_B} = \frac{c - b}{a - c}$$

care redă regula amestecurilor enunţată anterior.

Această expresie se poate exprima prin aşa numita <u>regulă a dreptunghiului</u>, cu care se operează uşor la prepararea unei soluţii de concentraţie intermediară ($a > c > b$), şi a unei soluţii diluate din soluţii concentrate. In centrul dreptunghiului, la intersecţia diagonalelor , se scrie concentraţia soluţiei de preparat c, în vîrfurile din stînga se scriu concentraţiile soluţiilor de plecare (concentraţia mai mare a sus, iar cea mică b jos, se scad cifrele de pe diagonală (cifra cea mai mică din cea mai mare) şi se scriu rezultatele obţinute în prelungirea diagonalelor respective, adică în vîrfurile din dreapta. Cifrele respective reprezintă cantităţile necesare în grame de fiecare so-

luţie.



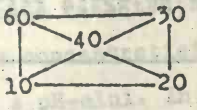
unde $g_A = c - b$

$g_B = a - c$

Observaţie. Regula dreptunghiului este valabilă numai dacă amestecarea nu are loc cu contracţie de volum.

Exemple

1. Să se prepare 60 g soluţie de clorură de sodiu de concentraţie 40 %, plecînd de la două soluţii de NaCl, una de 60 % şi alta de 10 %. Pentru rezolvare se aplică regula dreptunghiului.



Înseamnă că vor trebui luate 30 g soluţie 60 % şi 20 g soluţie 10 %, pentru a obţine 30 g + 20 g = 50 g soluţie NaCl 40 %.

Întrucît se cere prepararea a 60 g soluţie 40 % clorură de sodiu, se face următorul raţionament, aplicînd regula de trei simplă:

- dacă pentru a obţine 50 g soluţie 40 % NaCl sînt necesare 30 g soluţie 60 % NaCl, atunci pentru a obţine 60 g soluţie 40 % NaCl sînt necesare x g soluţie 60 % NaCl.

50 g sol. 40 % ..... 30 g sol. 60 %

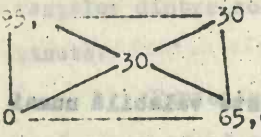
60 g sol. 40 % ..... x g

$$x = \frac{60 \cdot 30}{50} = 36 \text{ g soluţie 60 \% NaCl}$$

Din diferenţa 60-36 = 24 , rezultă grame necesare de soluţie 10 % NaCl.

2. Să se prepare 250 ml soluţie H_2SO_4 de concentraţie 30 % plecînd de la un acid de concentraţie 95,6 % şi densitatea 1,84 g/cm^3, solventul cu care se diluează fiind apa. Pentru

rezolvare se aplică regula dreptunghiului şi se ţine seama de faptul că concentraţia acidului în apă este egală cu zero.



$d_{H_2SO_4} = 1,84\ g/cm^3$

$d_{H_2O} = 1$

Intrucît acidul se măsoară în volume, pentru calcularea volumului se aplică relaţia:

$$v = \frac{m}{d} = \frac{30}{1,84} = 16,3\ ml$$

$V_{H_2SO_4} = 16,3$ ml; $16,3 + 65,6 = 81,9$ ml sol. 30 %

81,9 ml H_2SO_4 30 % ..... 16,3 ml H_2SO_4 95,6%

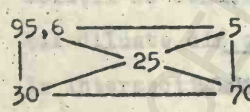
250 ml x

$$X = \frac{250 \cdot 16,3}{81,9} = 46,9\ ml\ H_2SO_4\ 95,6\ \%$$

$250 - 46,9 = 203,1$ ml H_2O

3. Să se prepare 250 ml soluţie de acid sulfuric 25 % plecînd de la două soluţii de concentraţii diferite: o soluţie de acid sulfuric de concentraţie 95,6 %, iar cealaltă de concentraţie 30 %.

Pentru rezolvare se aplică regula dreptunghiului:



$d = 1,84\ g/cm^3$

$d = 1,22\ g/cm^3$

rezultă că pentru a obţine o soluţie de acid sulfuric cu concentraţia 25 %, plecînd de la cele două soluţii, trebuie să se amestece 5 g H_2SO_4 95,6 % cu 70,6 g H_2SO_4 30 %. Intrucît acidul sulfuric se măsoară în volume, este necesară transformarea :

$$V_{H_2SO_4\ 95,6\%} = \frac{5}{1,84} = 2,71\ ml\ ;\ V_{H_2SO_4\ 30\%} = \frac{70,6}{1,22} = 57,8\ ml$$

SOLUȚII TAMPON

Se numesc soluții tampon, soluțiile al căror pH nu se modifică, sau se modifică foarte puțin, la dăugarea de cantități moderate de acizi tari sau de baze tari, respectiv de ioni H_3O^+ sau HO^- .

Soluțiile tampon sînt amestecuri formate în general dintr-un acid slab și o sare a aceluiași acid (baza sa conjugată), sau dintr-o bază slabă și o sare a acesteia (acidul său conjugat), care manifestă o rezistență față de variațiile pH-ului, la adăugarea unor cantități mici de acid sau de bază. Această rezistență se traduce prin menținerea aproape constantă a concentrației ionilor H^+, adică a ionilor H_3O^+, respectiv a pH-ului. In tabela nr.3 sînt indicate cîteva sisteme tampon și domeniul de pH în care sînt utilizabile. Valorile exacte ale pH-ului în aceste limite variază în funcție de raportul constituienților.

Tabela nr.3

Soluții tampon și limitele lor de tamponare

Soluții tampon	Limite de tamponare în unități de pH
Glicocol-clorhidrat de glicocol	1,0 - 3,7
Acid acetic-acetat de sodiu	3,7 - 5,6
Citrat disodic-citrat trisodic	5,0 - 6,3
Fosfat monosodic-fosfat disodic	5,8 - 8,0
Acid boric - borax	6,8 - 9,2
Fosfat disodic-fosfat trisodic	11,0 - 12,0

Mecanismul soluțiilor tampon. Pentru a înțelege modul de acțiune al soluțiilor tampon, și în general proprietă-

ile lor, să ne referim de exemplu la soluţia rezultată prin dizolvarea în apă a unui amestec de acid acetic şi acetat de sodiu. Prin dizolvarea lor în apă se produc reacţiile:

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$CH_3COONa \rightleftharpoons CH_3COO^- + Na^+$$

$$(CH_3-COO^- + Na^+)+(H^+ + OH^-) \rightleftharpoons CH_3-COOH+(Na^+ + OH^-)$$

ca urmare a hidrolizei acetatului de sodiu. Deci în soluţie se vor găsi mulţi ioni Na^+, OH^- şi CH_3COO^- proveniţi din ionizarea şi hidroliza acetatului (electrolit tare) şi puţini ioni H_3O^+ şi CH_3COO^- proveniţi din ionizarea acidului acetic (electrolit slab).

Prin adăugarea în soluţie a unui acid tare, de exemplu HCl, apar într-o proporţie nouă ioni H_3O^+; dar aceştia se combină imediat cu anionul CH_3COO^- şi se reface acidul acetic neionizat, deci pH-ul soluţiei nu variază sau variază foarte puţin. Această opunere la variaţia pH-ului există atît timp cît există în soluţie anioni acetici adică pînă la consumarea acetatului prin reacţia cu acid clorhidric.

$$CH_3 - COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3-COOH + H_2O$$

Dacă aceleiaşi soluţii tampon i se adaugă o bază tare, de exemplu NaOH, în soluţie se introduc ionii OH^- care au tendinţa de a schimba pH-ul. Dar ei întîlnesc acidul acetic neionizat cu care reacţionează conform ecuaţiei:

$$CH_3COOH + HO^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_2O$$

Deci anionii hidroxil dispar din cauza combinării cu acidul acetic şi pH-ul nu se schimbă, sau se schimbă foarte puţin

atît timp cît există acid acetic liber.

La fel se poate demonstra și acțiunea unui tampon format dintr-o bază slabă și sarea ei cu un acid tare.

Principalele proprietăți ale soluțiilor tampon sînt: valoarea pH-ului depinde de valoarea raportului componenților amestecului și nu variază în funcție de concentrația soluției; soluția tampon își păstrează pH-ul constant (în realitate variază foarte puțin) pînă cînd componentul care se opune schimbării pH-ului s-a consumat complet. Deci pe cînd pH-ul inițial nu depinde de concentrația soluției, opunerea la modificarea pH-ului depinde de concentrație.

Soluțiile tampon sînt foarte importante pentru biologie. Fenomenele vitale se produc de cele mai multe ori în soluții cu pH fix. Menținerea acestui pH în condițiile metabolismului nu ar fi posibilă dacă lichidele biologice nu ar conține o serie de sisteme tampon. De exemplu, menținerea pH-ului sanguin la valori constante se datorește sistemelor tampon existente în sînge: Na_2HPO_4 și NaH_2PO_4, H_2CO_3 și $NaHCO_3$, precum și proteinele prin componentele lor, acidă (-COOH) și bazică ($-NH_2$).

Soluțiile tampon sînt foarte necesare pentru cercetările de laborator de enzimologie, microbiologie, virusologie, culturi de țesuturi, histologie etc.

INDICATORI

Indicatorii sînt substanţe organice cu ajutorul cărora se poate determina caracterul acido-bazic al unei soluţii. Substanţa indicator poate exista sub două forme, ca acid (I_AH) sau ca baza sa conjugată (I_BOH), ce se deosebesc între ele prin culoarea lor.

Orice indicator îşi modifică coloraţia la un pH anumit, denumit punct de viraj.

Pentru cunoaşterea aproximativă a pH-ului unei soluţii se pot utiliza hîrtii colorate cu indicatori.

Aşa de exemplu indicatorul numit turnesol sau lacmus (substanţă extrasă dintr-un lichen) virează la un pH aproximativ 7 de la roşu (acid) la albastru (bazic). Indicatorii universali sînt amestecuri de mai mulţi coloranţi care adoptă culori diferite la pH-uri între 2 şi 12. Culoarea obţinută se compară cu o scară de culori etalon şi se determină destul de exact pH-ul soluţiei.

In funcţie de tipul de reacţie în care sînt utilizaţi, indicatorii se pot împărţii în următoarele clase:

- indicatori acido-bazici (de pH);
- indicatori redox;
- indicatori de precipitare;
- indicatori de adsorbţie;
- indicatori complexometrici .

Determinarea pH-ului

pH-ul unei soluţii se poate determina prin metode colorimetrice sau electrometrice. Metodele colorimetrice se ba-

zează pe proprietatea indicatorilor de a-şi schimba culoarea între anumite valori ale concentraţiei ionilor de hidrogen. Metodele electrometrice folosesc aparate numite potenţiometre.

Metodele colorimetrice de determinare a pH-ului sînt mai puţin precise decît metodele potenţiometrice însă sînt foarte uşor de aplicat. Ele sînt indicate pentru determinarea rapidă, aproximativă a pH-ului. In cazul soluţiilor incolore indicatorul se adaugă direct în lichid, iar în cazul soluţiilor colorate sau tulburi se folosesc fîşii de hîrtie îmbibate cu indicatorul respectiv (de exemplu, hîrtie de turnesol sau hîrtie cu indicator universal).

Metoda potenţiometrică de analiză se bazează pe dependenţa potenţialului de electrod de activitatea ionilor din soluţie.

Un electrod este definit în general, ca ansamblu format dintr-un conductor electronic în contact cu unul ionic. După teoria lui Nernst, orice metal tinde să treacă în soluţie sub formă de ioni pozitivi solvataţi sau invers să treacă din soluţie, prin desolvatare, în reţeaua metalică. Interfaţa dintre cele două faze este caracterizată de o diferenţă de potenţial electric, numită potenţial de electrod. Mărimea diferenţei de potenţial care apare la limita metal-soluţie, în stare de echilibru, depinde de natura celor două faze în contact şi de activitatea ionilor din soluţie.

Dependenţa potenţialului de electrod de natura ionilor din soluţie se exprimă, conform ecuaţiei lui Nernst, prin:

$$\varphi = \varphi^{o} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}} \qquad (1)$$

în care φ^0, potențialul standard (normal) de electrod, reprezintă valoarea potențialului de electrod pentru cazul în care activitatea ionului metalic în soluție este egală cu unitatea.

Din această relație, se vede că există posibilitatea determinării activității ionilor din soluție ($a_{Me^{n+}}$) prin intermediul potențialului de electrod (φ), motiv pentru care un astfel de electrod se numește <u>electrod indicator.</u>

Pentru a măsura potențialul unui electrod indicator, acesta trebuie asociat cu un alt electrod, cu un potențial constant, cunoscut realizînd astfel o <u>pilă</u>.

Acest electrod trebuie să aibă un potențial indiferent în raport cu ionii din soluție,de aceea se numește <u>electrod de referință (comparație)</u>.

Experimental,se măsoară tensiunea electromotoare a pilei (E) astfel formate, dată de suma algebrică a potențialelor celor doi electrozi, dintre care unul este anod, iar celălalt catod:

$$E = \varphi_a - \varphi_c \qquad (2)$$

Din ecuația (2) se obține valoarea potențialului electrodului indicator din ecuația (1), care poate fi anodul sau catodul pilei, după poziția pe care o ocupă potențialele lor în seria potențialelor de electrod tabelate în raport cu cel de hidrogen.

Metodele potențiometrice se clasifică în două mari categorii: directe și indirecte.

In <u>potențiometria directă</u> concentrațiile se determină printr-o singură măsurătoare de t.e.m., calculul bazîndu-se pe [illegible]. Cea mai mare importanță practică o are <u>deter-</u>

minarea potenţiometrică a pH-ului (pH-metria). Ea se bazează pe măsurarea t.e.m. a unei pile galvanice ce conţine un electrod indicator pentru ioni de hidrogen şi un electrod de referinţă.

Metodele potenţiometrice indirecte constau în urmărirea variaţiei potenţialului de electrod, şi deci a t.e.m. a pilei prin titrare.

Determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă.

La determinarea pH-ului unei soluţii se poate folosi ca electrod de hidrogen electrodul de sticlă, deoarece potenţialul care apare la interfaţa membrană de sticlă-soluţie este determinat aproape exclusiv de concentraţia ionilor de hidrogen prezenţi în soluţia în care a fost introdus. In principiu, un electrod de sticlă este alcătuit dintr-un balon mic, confecţionat dintr-o sticlă de o compoziţie specială, cu pereţi foarte subţiri; în interior se introduce o soluţie tampon cu un pH cunoscut şi un electrod care asigură contactul electric numit electrod de referinţă intern. Posibilitatea folosirii electrodului de sticlă ca electrod indicator de hidrogen se datoreşte schimbului dintre ionii de hidrogen din soluţie cu ionii metalelor alcaline din reţeaua sticlei.

Pentru măsurarea pH-ului se alcătuieşte o pilă de forma:

Electrod de sticlă	Soluţie pentru analiză	punte de sare (KCl saturată)	Electrod de referinţă.

O astfel de celulă electrochimică se poate realiza cu uşurinţă într-o instalaţie ca cea din figura 95, pg 140. Potenţialul electrodului de sticlă este dat de relaţia:

$$\varphi_{st} = \varphi^{o}_{st} + \frac{2,303\ RT}{F} \lg a_{H^+} \qquad (1) \quad \text{sau:}$$

$$\varphi_{st} = \varphi^{o}_{st} - \frac{2,303\ RT}{F}\ pH \qquad (2)$$

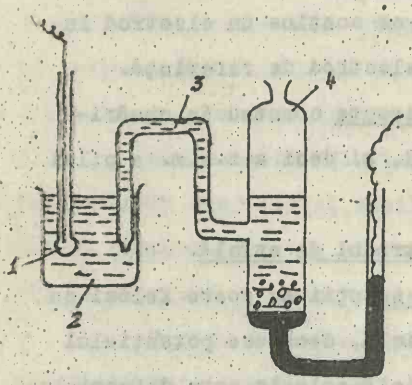


Fig.95

1.electrod de sticlă
2.soluţie de analizat
3.punte de KCl saturată
4.electrod de calomel

iar tensiunea electromotoare a pilei va fi dată de:

$$E = \varphi_{cal} - \varphi_{st} \qquad (3)$$ sau

$$E = \varphi_{cal} - \varphi^{\circ}_{st} = \frac{2,303\ RT}{F}\ pH \qquad (3^{1})$$

de unde:

$$pH = \frac{\varphi^{\circ}_{st} - (E - \varphi_{cal})}{\frac{2,303\ RT}{F}} \qquad (4)$$

Această relaţie conţine două necunoscute: φ°_{st} şi pH; deoarece, pentru a putea fi valorificată necesită, spre exemplu, încă o ecuaţie identică, referitoare la o soluţie tampon de pH cunoscut, aşa cum se va arăta mai departe.

Determinarea pH-ului cu această pilă se realizează cu ajutorul pH-metrelor, aparate care au la bază circuite electronice de amplificare, deoarece electrodul de sticlă are o rezistenţă foarte mare (1-200 M.Ω) care micşorează foarte mult intensitatea curentului din circuit, făcînd neutilă prezenţa galvanometrului din montajul clasic Poggendorff.

Există două tipuri de pH-metre:

- aparate potenţiometrice sau aparate cu detector de nul
- aparate cu citire directă.

Primele sînt <u>potenţiometre cu amplificare electronică</u> a tensiunii iar cele din adoua categorie, aşa numitele <u>circuite cu reacţie inversă,</u> construite în scopul obţinerii unei deviaţii

la instrumentul de măsură, proporţionale cu pH-ul.

In lucrarea practică de faţă se prezintă pH-metrul 22 Radiometer, care este un pH-metru cu citire directă.

Astfel de pH-metre, de fapt voltmetre electronice cu rezistenţă mare de intrare. Principiul de funcţionare se bazează pe faptul că o variaţie dată a tensiunii de intrare a unui amplificator stabil se va traduce printr-un semnal de ieşire de formă previzibilă. O etalonare convenabilă a tensiunii de ieşire poate fi efectuată observînd răspunsurile atunci cînd se aplică tensiuni electromotoare cunoscute.

Faptul că aceste aparate permit o citire directă şi că majoritatea acestor aparate funcţionează în curent alternativ atrage după sine necesitatea ca aceşti amplificatori să fie foarte stabili şi liniari în răspunsul lor. Aceste două condiţii pot fi realizate folosind contrareacţia, obţinînd o proporţionalitate între tensiunea de intrare în aparat şi cea de ieşire.

In aceste circuite de amplificare cu reacţie inversă contrareaction (franceză), feed-bech (engleză) se folosesc tetrode sau triode gemene astfel că amplificarea se face în mai multe etaje. Tensiunea la capetele rezistenţei de reacţie inversă (în acest caz reacţie negativă) este aplicată la electrodul de referinţă, prin reostatul compensării de temperatură. Această tensiune de contrareacţie are polaritate inversă tensiunii provenite de la celulă. Cînd cele două tensiuni se egalează se realizează un curent staţionar în circuitul de ieşire şi atunci indicaţiile instrumentului (aparatului) sînt proporţionale cu tensiunea de intrare.

Dacă amplificatorul folosit este de tip continuu, pH-metrul cu citire directă va fi prin natura lucrurilor un instrument mai puţin precis decît un aparat potenţiometric (precizia $\approx$ 0,1 pH). Folosirea amplificatorului alternativ permite, însă, obţinerea unei precizii superioare ($\approx$ 0,003 pH). In acest ultim caz, amplificarea trebuie precedată, evident, de un vibrator sau de un covertizor pentru a schimba semnalul continuu provenit de la celulă în semnal alternativ. Se foloseşte mult, în acest scop, electrometrul cu lamă vibrantă montat într-un condensator dinamic. Curentul necesar pentru a încărca plăcile condensatorului şi pentru a compensa cantitatea mică de electricitate disipată prin scurgeri este cel provenit de la celulă. Lama este făcută să vibreze cu o frecvenţă dată, ceea ce face să varieze în pulsuri capacitatea şi deci tensiunea condensatorului, obţinîndu-se astfel convertirea tensiunii de curent continuu în tensiune de curent alternativ. Semnalul alternativ obţinut este introdus într-un amplificator alternativ şi convertit apoi din nou într-un semnal continuu, printr-un al doilea modulator sincronizat. Amplitudinea acestui semnal este modulată pe tensiunea electromotoare a pilei (celulei) în soluţia al cărui pH se măsoară. Această tensiune de ieşire este redresată pentru a furniza tensiunea de reacţie negativă stabilizată, ca instrument de măsură, aşa cum s-a arătat mai sus, să funcţioneze cu curent continuu şi eventual să poată fi urmărită variaţia ei la un înregistrator, în cazul unei titrări pH-metrice.

In figura 96 este redată schema reprezentativă al acestui tip de pH-metru.

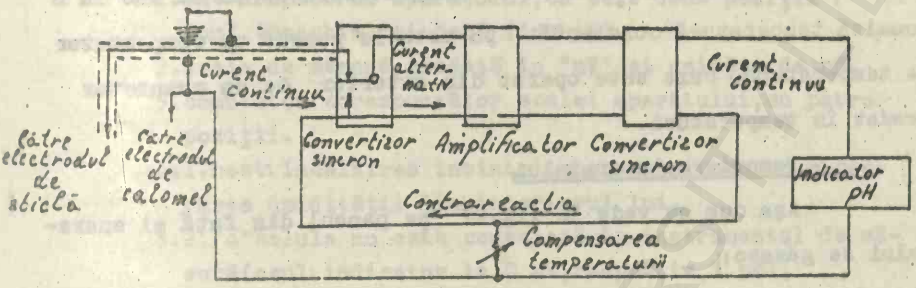


Fig.96 Schema unui pH-metru cu citire directă.

Determinarea pH-ului, în acest caz, se bazează pe relația:

$$pHx = pHe + \frac{Ex - Ee}{0,1984\ T} \qquad (5)$$

provenită de la relația (4), așa cum s-a menționat mai înainte.

Se scrie relația (4) pentru cazul cînd electrozii sînt imersați într-o soluție tampon cu un pH cunoscut, pHe, alcătuind o pilă de tensiune electromotoare Ee și pentru cazul cînd sînt introduși în soluția de pH necunoscut (pHx), cînd îi corespunde o tensiune electromotoare, Ex. Insumîndu-se cele două ecuații de tip (4) se obține ecuația (5).

Așadar, măsurătoarea directă a pH-ului necesită etalonarea prealabilă a aparatului, folosind un pH standard (soluție tampon). Aparatul este prevăzut, în acest scop, cu un buton pentru compensarea potențialului de asimetrie, ce aduce acul instrumentului de măsură la valoarea corespunzătoare soluției tampon folosite.

Deoarece potențialul de electrod variază cu temperatura (conform relației lui Nernst), măsurătorile de pH se fac la o anumită temperatură constantă. pH-metrele posedă un compensator de temperatură, care este operat din exterior de un comutator gradat în temperaturi.

Descrierea aparatului

Așa cum se vede în fig.97 pe panoul din față al aparatului se găsesc:

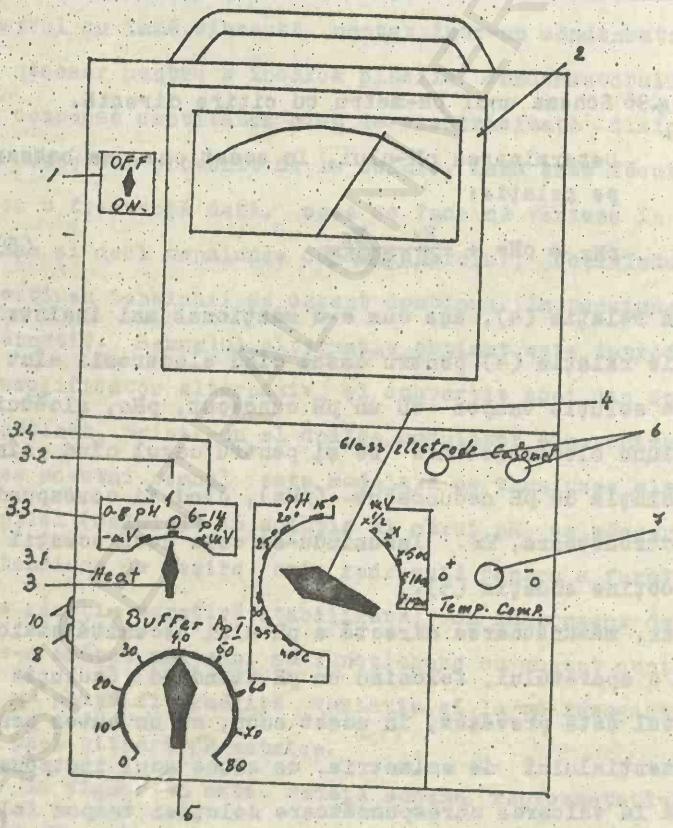


Fig.97

1. întrerupătorul aparatului, cu cele două poziţii : "on" (deschis) şi "of" (închis).
2. scala de măsură gradată în "mV" şi unităţi de pH.
3. comutator corespunzător scalei aparatului, cu patru poziţii.
   3.1. heat: încălzirea incintei aparatului pentru micşorarea umidităţii din interiorul lui.
   3.2. "o" celula nu este conectată la instrumentul de măsură (acul indicator la 0 mV, respectiv 7 pH).
   3.3. 0-8 pH / -mV } celula este conectată la instrumentul de măsură, acul indicator acoperind întreaga
   3.4. 6-14 pH / +mV } scală, corespunzătoare unuia din cele două domenii.
4. Comutator, care pe domeniul de pH acţionează potenţiometrul pentru compensarea temperaturii, gradat direct în temperaturi de la 15-40°C. Cînd comutatorul "4" este pe mV domeniul de măsură al instrumentului poate fi variat în cinci intervale de tensiune.
5. Buton pentru compensarea potenţialului de asimetrie al electrodului de sticlă.
6. Bornele corespunzătoare celor doi electrozi: "Glass electrode" şi "Calomel electrode".
7. Bornă în care se introduc compensatorii de temperatură, atunci cînd se lucrează cu temperaturi mai mari de 45°C.
8. Manta metalică pentru ecranare.

In stînga aparatului se găsesc lăcaşuri (9) pentru conectarea la pămînt şi la un înregistrator (10) cu rezistenţa de intrare de 500 Ω iar în partea inferioară cordonul aparatului.

Modul de lucru.

1. Se conectează aparatul la reţea şi se trece comutatorul "1" pe poziţia "o". Se lasă circa o jumătate de oră pentru ca instalaţia electronică să intre în regim de funcţionare.

2. Se reumple electrodul de calomel cu KCl saturat, dacă este cazul. Se montează electrozii la bornele corespunzătoare.

3. Se spală electrozii și celula de câteva ori cu apă bidistilată și se usucă prin sugere ușoară cu hîrtie de filtru.

4. Se introduc electrozii în proba standard.

5. Se ecranează electrozii cu ajutorul mantalei metalice 8, în cazul cînd electrodul de sticlă nu are cablu ecranat.

6. Se reglează comutatorul "Temp Comp" (4) la temperatura de lucru.

7. Se trece comutatorul (3) pe scala pH, folosind domeniul în care se încadrează pH-ul soluției tampon și se citește pH-ul indicat de aparat.

In cazul cînd această valoare este diferită de pH-ul real al standardului utilizat se reglează butonul (5), "Buffer Adjustrent" (Reglaj tampon), pînă ce instrumentul de măsură indică exact valoarea pH-ului soluției standard. In acest mod aparatul a fost etalonat.

8. Se repetă operațiunea de la punctul 3.

9. Se introduc electrozii în soluția de pH necunoscut și se citește pe scală direct valoarea pH-ului acestuia, ce reprezintă rezultatul lucrării. Este bine să se facă cîteva citiri pentru valoarea pH-ului pentru a se putea calcula o valoare medie care să permită stabilirea preciziei măsurătorii. Pentru determinarea pH-ului se pot utiliza diferite soluții tampon (pg. 133)

Observație. In stare de nefuncționare a aparatului cei doi electrozi trebuie să fie imersați în apă bidistilată. După fiecare utilizare, electrozii se spală atent de mai multe ori cu apă bidistilată și se sug ușor cu hîrtie de filtru.

SISTEME COLOIDALE

Sistemele coloidale, numite simplu coloizi, constituie un tip particular al sistemelor disperse. Ele cuprind sisteme în care particulele dispersate au diametrul de 10^{-5}-10^{-7} cm. Dintre sistemele coloidale fac parte multe produse naturale ca laptele, sîngele, albuşul de ou, multe ţesuturi ale organismelor vegetale şi animale. Diferite sisteme coloidale au un rol foarte important în formarea structurii solului, în capacitatea lui adsorbantă etc.; un rol deosebit de mare au sistemele coloidale în diferite procese industriale.

Sistemele coloidale pot fi gazoase, lichide, solide sau se pot găsi într-o stare deosebită, semilichidă-semisolidă, formînd geluri. Ţinînd seama de interacţiunile dintre mediul de dispersie şi faza dispersată, coloizii se împart în două categorii principale: coloizi liofili sau emulsoizi, a căror particule se solvatează şi coloizi liofobi sau suspensoizi a căror particule nu se leagă în nici un fel de mediul de dispersie.

Prepararea soluţiilor coloidale

Sistemele coloidale lichide se mai numesc soluţii coloidale, soluri sau soli. Soluţiile coloidale sînt sisteme disperse ultramicroeterogene în care particulele dispersate (faza dispersă), sub formă de macromolecule sau de micele, au dimensiuni cuprinse între 10^{-5}-10^{-7} cm, iar mediul de dispersie (faza dispersantă) este lichid. După cum mediul de dispersie este apa sau un lichid organic (eter, alcool etc.) soluţiile coloidale poartă denumirea de hidrosoli, respectiv organosoli.

Intrucît dimensiunile particulelor coloidale se situează între dimensiunile moleculelor şi ale particulelor macroscopice, soluţiile coloidale se pot obţine fie prin dispersarea (fragmentarea) particulelor mai mari, fie prin condensarea (aglomerarea) particulelor mai mici (a moleculelor, ionilor sau atomilor) pînă la particule cu dimensiuni corespunzătoare stării coloidale.

Metode de condensare (aglomerare)

Condensarea (aglomerarea) particulelor mai mici în agregate de dimensiuni coloidale se poate realiza pe cale fizică (prin simplă dizolvare, prin înlocuirea solventului etc.), sau printr-o reacţie chimică (reacţie de dublu schimb, de hidroliză, de oxidare şi reducere). Condensarea pe cale chimică se bazează pe precipitarea substanţei în prezenţă de stabilizatori. Ca agent stabilizator poate funcţiona excesul de reactiv.

In cele ce urmează se dau cîteva exemple de obţinere a soluţiilor coloidale prin procedee fizice şi pe cale chimică. Solurile obţinute pot servi în continuare la demonstrarea unor proprietăţi caracteristice ale soluţiilor coloidale.

Obţinerea soluţiilor coloidale pe cale fizică

Materialul necesar. Albuş de ou, soluţie alcoolică de colofoniu 2 %, soluţie de carbonat de disodiu Na_2CO_3, fluoresceină, apă distilată; eprubete, baghetă de sticlă, pahare Berzelius, instalaţie pentru filtrare prin pîlnie simplă, hîrtie de filtru.

Prepararea unei soluţii coloidale de albumină prin simplă dizolvare

Metoda se bazează pe faptul că albumina ca şi alţi co

loizi macromoleculari cu grad de polimerizare mai mare de 10^3, numiţi eucoloizi, formează soluţii coloidale prin punere în contact cu mediul dispersant.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă circa 10 ml apă, se adaugă puţină albumină şi se agită pînă se dizolvă.

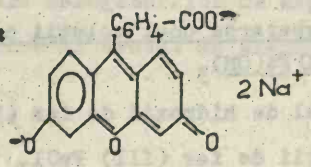
Prepararea unei soluţii coloidale de colofoniu prin înlocuirea solventului

Această metodă este clasică: substanţa care va forma faza dispersată se dizolvă iniţial într-un solvent potrivit, iar soluţia rezultată se toarnă într-un lichid miscibil în orice proporţie cu primul, în care însă substanţa dată nu este solubilă. Soluţia suprasaturată care se formează în primul moment se transformă imediat într-un sol.

Modul de lucru. Intr-un pahar în care s-au introdus 50 ml apă, se picură sub agitare o soluţie alcoolică de colofoniu 2 %. Se formează o soluţie coloidală transparentă, puternic liofobă în apă.

Prepararea unei soluţii coloidale de fluoresceină prin dispersie

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă circa 7 ml apă, se adaugă 2-3 picături de soluţie de carbonat de disodiu (Na_2CO_3) şi apoi se introduce foarte puţină fluoresceină. Se agită eprubeta şi, după dizolvarea fluoresceinei, se observă culoarea soluţiei în lumină incidentă şi în lumină reflectată. Rezultă sarea de sodiu a fluoresceinei:



Fluoresceină (sarea de sodiu)

Soluţia sării de sodiu a fluoresceinei se caracterizează printr-o fluorescenţă verde foarte intensă, care se menţine chiar şi în diluţii foarte mari. Pe această proprietate se bazează folosirea fluoresceinei pentru stabilirea cursului apelor subterane.

Obţinerea soluţiilor coloidale pe cale chimică

Materialul necesar. Soluţie de tiosulfat de disodiu ($Na_2S_2O_3$) 0,1 n, acid clorhidric 2n, soluţie de clorură de fer (III) ($FeCl_3$) 1,5 % , soluţie de trioxid de diarsen (As_2O_3) 2,5 %, curent de hidrogen sulfurat (H_2S), curent de dioxid de carbon (CO_2), soluţie de iodură de potasiu (KI) 0,01 n, soluţie de azotat de argint ($AgNO_3$) 0,01 n, apă distilată; eprubete, pahare Berzelius, baghete de sticlă, biuretă, flacoane conice (Erlenmayer), aparat Kipp producător de H_2S, aparat Kipp producător de CO_2, stativ pentru eprubete, dispozitiv pentru filtrare prin pîlnie simplă, hîrtie de filtru, pînză metalică cu azbest, pirostie, bec de gaz.

Prepararea unei soluţii de sulf coloidal

Solul de sulf se poate obţine în reacţia:

$$Na_2S_2O_3 + 2\ HCl = S + SO_2 + H_2O + 2\ NaCl$$

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduc cîţiva ml dintr-o soluţie de tiosulfat de disodiu ($Na_2S_2O_3$) 0,1 n, se adaugă cîteva picături de acid clorhidric diluat 2 n şi se agită. Curînd se observă formarea sulfului coloidal; soluţia este galbenă în lumină incidentă şi albăstruie în lumină reflectată.

Prepararea unei soluţii coloidale de hidroxid de fer (III) $Fe(OH)_3$

Solul de hidroxid de fer (III) se poate obţine prin hidroliza clorurii de fer (III) $FeCl_3$:

$$(Fe^{3+} + 3\ Cl^-) + 3\ (H^+ + OH^-) \rightleftharpoons 3\ (H^+ + Cl^-) + Fe(OH)_3$$

Modul de lucru. Intr-un pahar de 100 ml se introduc 50 ml apă distilată care se încălzeşte la fierbere şi apoi se adaugă sub agitare, în trei porţiuni, 4-5 ml soluţie de clorură de fer (III) 1,5 %. Culoarea soluţiei devine roşie-brună. Pentru desăvîrşirea reacţiei de hidroliză a clorurii de fer(III), în urma căreia rezultă hidroxidul de fer (III) coloidal, soluţia se mai poate fierbe timp de 3-5 minute. Solul de hidroxid de fer (III) obţinut se purifică prin dializă.

Prepararea unei soluţii coloidale de trisulfură de diarsen

Solul de trisulfură de diarsen (As_2S_3) se obţine în reacţia:

$$As_2O_3 + 3\ H_2S = As_2S_3 + 3\ H_2O$$

Modul de lucru. Intr-un pahar se face o soluţie de trioxid de diarsen (As_2O_3) 2,5 %. Soluţia se fierbe 10 minute şi apoi se filtrează într-un flacon conic. Prin filtrat se trece un curent puternic de hidrogen sulfurat (H_2S) pînă ce soluţia devine opalescentă. Se obţine trisulfura de diarsen insolubilă, care trece într-un sol galben opalescent.

Pentru a elimina excesul de hidrogen sulfurat se trece în soluţie timp de circa 10 minute un curent de dioxid de carbon, iar particulele mai mari se îndepărtează prin filtrare.

Prepararea soluţiilor coloidale de halogenură de argint (AgX)

Soluţiile coloidale ale halogenurilor de argint se pot obţine dintr-o halogenură alcalină şi azotat de argint, prin reacţia de dublu schimb:

$$MeX + AgNO_3 = AgX + MeNO_3$$

în care Me reprezintă metalul alcalin (Na,K), iar X halogenul.

Intrucît halogenurile de argint (cu excepţia fluorurii) sînt foarte greu solubile în apă, pentru obţinerea solurilor respective se amestecă soluţii diluate de azotat de argint şi halogenură alcalină, iar unul dintre reactanţi se ia în exces. In felul acesta, în loc de precipitat, se obţine hidrosolul halogenurii de argint. Stabilitatea acestor soluri variază invers proporţional cu solubilitatea halogenurii care formează faza dispersă (cu cît solubilitatea este mai mare, stabilitatea este mai mică). De regulă soluri suficient de stabile se formează numai în prezenţa unui mic exces din reactanţii utilizaţi. Reactivul luat în exces constituie stabilizatorul, ai cărui ioni se adsorb pe supenfaţa particulelor, formînd un dublu strat electric.

Obţinerea soluţiei coloidale de iodură de argint. In trei eprubete se toarnă cîte 10 ml dintr-o soluţie de iodură de potasiu (KI) 0,01 n şi apoi se adaugă cu picătura, dintr-o biuretă, soluţie de azotat de argint 0,01 n: în prima eprubetă 6 ml, în a doua 8 ml, iar în a treia 10 ml. Se aşează eprubetele în stativ şi se urmăreşte stabilitatea soluţiilor coloidale formate.

Se va observa că în primele două eprubete care conţin unul dintre reactanţi în exces, stabilitatea soluţiilor coloidale se menţine, iar în eprubeta care conţine soluţiile reactanţilor în cantităţi egale, coloidul precipită şi se depune. Solul de iodură de argint se purifică prin dializă.

ANALIZA CHIMICĂ

Analiza chimică se defineşte în mod cu totul general, ca fiind tehnica ce cuprinde totalitatea metodelor şi a aparaturii necesare stabilirii compoziţiei calitative şi cantitative a substanţelor naturale şi artificiale precum şi a amestecurilor de substanţe, iar ştiinţa (ramura chimiei) care se ocupă cu studiul şi elaborarea teoriilor şi metodelor de analiză chimică (de separare, identificare şi determinare a compoziţiei şi structurii substanţelor etc.) este chimia analitică.

Analiza chimică are o deosebită importanţă nu numai pentru chimie. Ea are, de asemenea, un rol deosebit de mare şi în alte ramuri ale ştiinţei: în biologie, fiziologie, microbiologie, geologie, agrochimie, medicină, farmacie etc., care studiază anumite forme ale materiei şi transformările lor. Cu ajutorul analizei chimice s-a putut cunoaşte compoziţia materiei din care este formată atmosfera, hidrosfera, litosfera, biosfera (lumea animalelor şi a plantelor), s-au obţinut cunoştinţe asupra compoziţiei şi funcţiunilor celulelor plantelor şi animalelor etc; analiza chimică este folosită în agricultură pentru analiza solului în vederea stabilirii îngrăşămintelor necesare, în practica medicală pentru stabilirea diagnosticului etc., în industria chimică pentru analiza materiei prime, a produselor fabricate, pentru controlul mersului fabricaţiei etc.

Analiza chimică este de două feluri: calitativă şi cantitativă. Prin <u>analiza calitativă</u> se identifică substanţele, constituienţii substanţelor sau amestecurilor de analizat (elemente, grupări de elemente, ioni, molecule), iar cu studiul metodelor de analiză calitativă se ocupă <u>chimia analitică calita-</u>

tivă. Prin analiza cantitativă se determină conţinutul cantitativ al constituenţilor de identificat, iar cu studiul metodelor de analiză cantitativă se ocupă chimia analitică cantitativă. Analiza calitativă trebuie să precedă totdeauna analiza cantitativă, deoarece alegerea procedeului de analiză cantitativă, ce trebuie folosit, depinde de natura şi complexitatea componenţilor, de raportul lor aproximativ, etc.

In funcţie de natura substanţei de analizat, organică sau anorganică, se folosesc metode de analiză chimică organică, respectiv metode de analiză chimică anorganică. După cantitatea de substanţă luată în lucru, metodele de analiză chimică se clasifică conform indicaţiilor din tabela nr.4

Clasificarea metodelor analitice

Tabela nr.4

Denumirea		Substanţa luată în lucru, circa g	Volumul final în care se lucrează, circa cm³	Se identifică calitativ, circa g	Se determină cantitativ, circa g	Raportul faţă de metoda gramelor
Veche	Nouă					
Analiza clasică sau macroanaliza	Metoda gramelor g	10^{-1}-10^{2}	10^{0}-10^{3}	10^{-3}-10^{-4}	10^{-1}-10^{0}	1
Semimicroanaliza	Metoda centigramelor cg	10^{-2}-10^{0}	10^{0}-10^{2}	10^{-4}-10^{-5}	10^{-2}-10^{-3}	1:100
Microanaliza	Metoda miligramelor mg	10^{-3}-10^{0}	10^{-2}-10^{0}	10^{-5}-10^{-6}	10^{-3}-10^{-4}	$1:10^{3}$
Ultramicroanaliza	Metoda microgramelor g	10^{-1}-10^{-5}	10^{-1}-10^{-3}	10^{-6}-20^{-7}	10^{-5}-10^{-6}	$1:10^{6}$
Submicroanaliza	Metoda nanogramelor ng	10^{-1}-10^{-8}	10^{-1}- 10^{-4}	10^{-7}-10^{-9}	10^{-8}	$1:10^{9}$
Subultraanaliza	Metoda picogramelor pg	10^{-1}-10^{-11}	10^{-1}-10^{-4}	10^{-12}	10^{-11}	$1:10^{12}$
-	Metoda femtogramelor fg	10^{-1}-10^{-14}	10^{-1}-10^{-4}	10^{-15}	10^{-14}	$1:10^{15}$
-	Metoda attogramelor ag	10^{-1}-10^{-16}	10^{-1}-10^{-4}	10^{-18}	10^{-17}	$1:10^{18}$

Pentru identificarea componenţilor materialului de analizat se ţine seama de caracterele lor analitice, care se pun în

evidenţă prin reacţii analitice, cu ajutorul reactivilor analitici, adică a substanţelor care provoacă reacţiile chimice respective. Reacţiile chimice care permit identificarea, separarea sau determinarea componenţilor substanţelor de analizat, poartă denumirea de reacţii analitice.

După starea de agregare a reactanţilor şi după modul de execuţie, se deosebesc: reacţii pe cale uscată, în care reactivii acţionează asupra substanţei solide şi reacţii pe cale umedă, care au loc în soluţii.

Reacţiile pe cale uscată fac parte din încercările preliminare, care se execută la începutul oricărei analize calitative. Reacţiile pe cale umedă constituie baza analizei calitative; fără aceste reacţii nu se pot obţine rezultate sigure.

Reactivii analitici întrebuinţaţi în analiza chimică calitativă se clasifică după mai multe criterii. Aşa de exemplu, după numărul de ioni cu care reacţionează şi proprietăţile produşilor de reacţie, conform unuia dintre criteriile de clasificare se deosebesc: reactivi de grupă, reactivi selectivi şi reactivi specifici.

Reactivii de grupă reacţionează în mod analog (asemănător) cu un grup de ioni; ei precipită ionii respectivi la anumite valori ale pH-ului, iar produşii de reacţie prezintă caractere comune. În analiza clasică a cationilor se folosesc următorii reactivi de grupă: acidul clorhidric, hidrogenul sulfurat, sulfura de diamoniu şi carbonatul de diamoniu.

Reactivii selectivi dau reacţii asemănătoare cu un număr limitat de ioni, produsul de reacţie fiind de cele mai multe ori caracteristic fiecărui ion.

Reactivii specifici sînt acei reactivi care, în condiţii favorabile, bine determinate, dau o reacţie caracteristică cu un anumit ion, sau cu un număr foarte redus de ioni. Produsul de reacţie este însă întotdeauna caracteristic în anumite condiţii fiecărui ion. Pînă în prezent nu se cunosc încă reacţii specifice pentru identificarea absolută a fiecărui ion în prezenţa celorlalţi ioni; de aceea pentru identificarea unui ion care se găseşte într-un amestec, în majoritatea cazurilor acesta trebuie să fie separat în prealabil de ceilalţi ioni care îl însoţesc şi apoi să fie pus în evidenţă prin una din reacţiile specifice care-l caracterizează.

Această clasificare a reactivilor este convenţională (arbitrară) deoarece, pe de o parte, unii reactivi de grupă, în anumite condiţii pot deveni reactivi specifici sau selectivi, iar pe de altă parte, cei selectivi pot fi în anumite cazuri reactivi specifici. S-a constatat că specificitatea şi selectivitatea reactivilor sînt strîns legate de condiţiile de lucru.

Sensibilitatea unui reactiv sau a unei reacţii se poate aprecia cu ajutorul a două mărimi: limita de recunoaştere (cantitatea cea mai mică de substanţă, care poate fi identificată şi care se exprimă în micrograme ($1\mu g = 10^{-6} g$) şi limita de diluţie (raportul dintre cantitatea de substanţă care poate fi identificată şi volumul maxim de soluţie în care reacţia se mai poate observa).

Luarea şi pregătirea probelor pentru analiză

Analiza chimică se execută pe probe (mostre) care sînt, după caz, cantităţi mai mari sau mai mici de substanţă (material), separate din masa întreagă de analizat. Proba pentru analiză

trebuie să aibă aceeaşi compoziţie şi aceleaşi proprietăţi cu acelea ale întregului material supus analizei. Cînd aceasta nu este posibil, proba trebuie să reprezinte totuşi cît mai fidel compoziţia exactă a materialului de analizat.

Pentru toate sferele economice sînt standardizate o serie de prescripţii normative referitoare la recoltarea, pregătirea, manipularea şi păstrarea probelor de analizat.

a. Luarea probelor.

Dificultăţile privind obţinerea unei probe reprezentative se datoresc în special neomogeneităţii majorităţii produselor naturale, iar în anumite cazuri şi a celor sintetice. Orice probă devine aptă calitativ şi cantitativ scopului pentru care a fost luată, numai după efectuarea operaţiilor de pregătire pentru analiză, adică după supunerea acesteia unor operaţii de sfărîmare, de omogenizare şi de reducere.

Tehnicile de luare a probelor diferă de la un material la altul; ele sînt funcţie în primul rînd de starea de agregare a materialului de analizat, depind de starea de repaus sau de mişcare a materialului etc.

Pentru fiecare tip de material există norme standardizate, instrucţiuni speciale de colectare, pregătire, manipulare şi păstrare a probelor, care ţin cont de caracteristicile materialului, de scopul analizei etc. Fluidele biologice, de la recoltare pînă la efectuarea analizelor propriu zise, necesită acurateţe şi precizie ridicată.

b. Pregătirea probelor

In vederea executării analizei chimice a materialului de analizat sînt necesare următoarele operaţii, care constituie

pregătirea probei medii finale din proba medie inițială: sfărîmarea, omogenizarea și reducerea din punct de vedere cantitativ.

1. Sfărîmarea probei inițiale se realizează atunci cînd este necesar, după caz, în diferite dispozitive de mărunțire sau chiar mașini, valțuri etc. Proba este măcinată pînă la dimensiunea de 1-2 mm, apoi se continuă mărunțirea în mojar de fer pînă la 0,2-0,5 mm. Sub această dimensiune, probele sînt reduse prin mojarare în mojare de agat, manuale sau mecanice.

2. Omogenizarea probei se efectuează manual sau mecanic, după caz, prin diferite metode, pentru obținerea unei distribuții uniforme a particolelor, după mărime și compoziție. Materialul fin, în cantitate mică, se omogenizează prin cernere prin site, a căror ochiuri au mărimea necesară. Uneori, pentru scopuri de laborator, probele se omogenizează mecanic.

3. Reducerea probei. De cele mai multe ori, după omogenizare, proba trebuie redusă la o cantitate mai mică prin folosirea metodelor de reducere ca : metoda sferturilor sau metoda cuartării. metoda împărțirii în pătrate, în cercuri etc. Mai jos se descrie una din aceste metode.

Metoda sfertării sau metoda cuartării este o metodă simplă, ce se aplică la orice material, în cantități variind de la cîteva grame, pînă la cîteva sute de kilograme. Conform acestei metode, materialul omogenizat este strîns sub forma unui con. Prin simpla turtire a conului se obține un trunchi de con sau un disc de grosime uniformă. Discul se împarte conform diametrelor perpendiculare în patru sferturi, din care se elimină sferturile opuse, iar celelalte constituie proba redusă sau, dacă este prea mare, se omogenizează din nou și se reduce în continuare pînă la greutatea dorită.

ANALIZA CALITATIVĂ ANORGANICĂ

I. ANALIZA PRELIMINARĂ (ANALIZA PE CALE USCATĂ)

Analiza calitativă a unei substanţe necunoscute sau a unui amestec de substanţe se începe cu aşa numita analiză preliminară sau analiză pe cale uscată. Dacă substanţa sau amestecul de substanţe de analizat se găseşte sub formă de soluţie, o parte din ea, necesară pentru analiză, se evaporă pe baie de apă sau pe baie de nisip pînă la uscare, iar reziduul obţinut se foloseşte pentru analiză. La analiza substanţelor naturale şi a produselor industriale trebuie avut în vedere faptul că ele s-ar putea să conţină unele impurităţi, precum şi faptul că un anumit element din molecula unei substanţe, poate masca prezenţa unui alt element. la efectuarea unei probe preliminare.

Deşi probele preliminare pot furniza o imagine aproximativă asupra compoziţiei materialului de analizat, totuşi valoarea lor estimativă nu trebuie neglijată. Funcţie de rezultatele probelor preliminare se aleg schemele cele mai potrivite pentru separarea, identificarea şi determinarea componenţilor existenţi în materialul de analizat.

Probele preliminare constau dintr-o serie de reacţii analitice efectuate cu cantităţi mici de substanţă (material) de analizat, în stare solidă, fin pulverizată.

Probele preliminare cele mai utilizate sînt următoarele: coloraţia flăcării, încălzirea (calcinarea) în tub închis, încălzirea (calcinarea) pe cărbune, formarea perlelor, comportarea faţă de acidul sulfuric, comportarea faţă de alcalii; alte probe preliminare: topiturile oxidante, încălzirea cu acid sulfuric concentrat şi evaporarea probei, proba Marsch, alte probe

pentru anioni în afară de cele indicate care, pe lîngă cationi, permit sesizarea prezenţei anumitor anioni.

Deoarece pentru efectuarea probelor preliminare se foloseşte flacăra unui bec de gaz (în unele cazuri o anumită zonă a flăcării), în cele ce urmează se descrie constituţia flăcării respective.

Constituţia flăcării unui bec de gaz. In flacăra unui bec de gaz se disting următoarele şase zone (fig. 98):

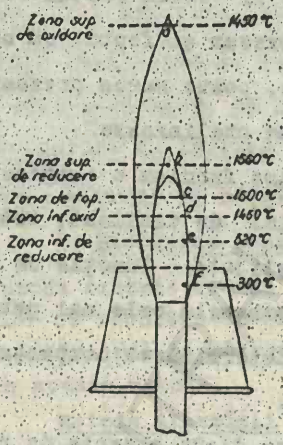


Fig.98

- zona superioară de oxidare a (1350-1450°C), formată din vîrful conului exterior neluminos, în care se fac oxidările care nu necesită o temperatură prea ridicată;

- zona superioară de reducere b (1560°C), formată din conul luminos, bogat în cărbune, în care se fac reducerile mai puternice;

- zona de topire c (1600°-1800°C), situată la 2/5 din înălţimea flăcării, care are temperatura cea mai ridicată şi în care se încearcă fuzibilitatea şi volatilitatea substanţelor;

- zona inferioară de oxidare d (1450°C), proprie oxidării substanţelor dizolvate în perle;

-zona inferioară de reducere e (520°C), în care se efectuează reduceri mai puţin energice;

-baza flăcării (f) cu temperatură joasă (circa 300°C),

proprie reacţiilor de coloraţie a flăcării. Temperatura nefiind ridicată, culoarea se poate observa treptat pe baza volatilizării succesive a substanţelor.

In general, coloraţia flăcării oferă indicaţii preţioase mai ales în analiza substanţelor simple. Intrucît în analiz amestecurilor de substanţe culorile se suprapun, putînd fi mai greu observate cu ochiul liber.

Culoarea galbenă datorată ionilor Na^+ este absorbită de o sticlă de cobalt, fapt de care se ţine seama atunci cînd culoarea produsă de un alt cation poate fi acoperită sau schimbată de galbenul sodiului. De exemplu, cînd ionii K^+ sînt în prezenţa ionilor Na^+, colorarea în violet a flăcării poate fi observată numai printr-o sticlă albastră de cobalt.

Operaţii care se efectuează în analiza preliminară
(pe cale uscată)

Coloraţia flăcării. Această operaţie simplă poate da indicaţii preţioase în cazul unor substanţe anorganice volatile, mai ales a halogenurilor metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase (tabela nr.4) care, aduse la incandescenţă, colorează caracteristic flacăra incoloră a unui bec de gaz.

După coloraţia flăcării incolore a becului de gaz, se deduce felul ionilor, respectiv a elementelor din proba de analizat.

Coloraţia flăcării este foarte preţioasă mai ales în analiza substanţelor simple. In analiza amestecurilor culorile se suprapun şi, din această cauză, pot fi mai greu observate cu ochiul liber. Tabela nr.5 cuprinde indicaţiile pentru identificarea cationilor prezenţi după culoarea flăcării.

Tabela nr.5

[illegible] unor elemente după colorația flăcării.	
[illegible] prezent	Colorația flăcării
[illegible]	galbenă
[illegible]	roşie carmin
Ca	roşie-portocalie
[illegible]	violetă
[illegible]	violetă-albăstruie
[illegible]	galbenă-verzuie
[illegible]	verde
[illegible]	verde pal-albastru pal
Sb	verde pal-albastră deschis
Pb	albastră-verzuie
[illegible]	albastră-pal
Te,V	verde- pal
Mo	verde-deschis

Modul de lucru.

Se ia puţină substanţă solidă, umectată cu puţin acid clorhidric concentrat, pe vîrful unui fir de platină sau a unei mine de grafit, curăţate în prealabil cu acid clorhidric, prin introducere în flacără (v. indicaţia de la pg. 161), se introduce la baza flăcării, apoi în zona de topire (c) şi se observă culoarea apărută.

Rolul acidului clorhidric este de a transforma sărurile de analizat în cloruri, care sînt în general mai volatile decît sărurile altor acizi.

Formarea perlelor de borax şi de sare de fosfor.

Boraxul (tetraboratul de disodiu) $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, precum şi fosfatul acid de sodiu şi amoniu $NaNH_4HPO_4 \cdot 5\ H_2O$, formează prin calcinare o masă sticloasă, transparentă, numită perlă, conform reacţiilor:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O = 2\ NaBO_2 + B_2O_3 + 10\ H_2O$$

$$NaNH_4HPO_4 \cdot 4\ H_2O = NaPO_3 + NH_3 + 5\ H_2O$$

Proba perlelor se bazează pe proprietatea pe care o au oxizii unor elemente de a forma sticle colorate, prin topire cu borax sau cu un fosfat. După modul cum este colorată perla în flacăra oxidantă sau reducătoare a becului de gaz, respectiv la rece şi la cald, se pot trage concluzii asupra prezenţei unor elemente, mai ales în analiza substanţelor simple. In analiza amestecurilor de substanţe, datorită suprapunerii reacţiilor care au loc, indicaţiile nu mai sînt precise.

Modul de lucru. Un fir de platină cu vîrful îndoit în formă de buclă cu diametrul de 2-3 mm, sau o mină de oxid de magneziu sau de grafit (curăţate în prealabil) se încălzeşte la roşu (la incadescenţă), în zona oxidantă a flăcării unui bec de gaz; se introduce vîrful în pulbere de borax sau în pulbere de sare de fosfor şi apoi cantitatea mică de substanţă respectivă aderată se introduce în zona superioară de oxidare a flacării becului de gaz. Boraxul se umflă, deshidratîndu-se, în jurul temperaturii de 350°C:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O = Na_2B_4O_7 + 10\ H_2O$$

Boraxul anhidru, astfel format, se topeşte în jurul temperaturii de 750°C, descompunîndu-se în anhidridă boricâ B_2O_3 şi metaborat de sodiu, $NaBO_2$:

$$Na_2B_4O_7 = B_2O_3 + 2\ NaBO_2$$

care formează o picătură incoloră şi limpede. Se lasă picătura formată să se solidifice parţial în afara flăcării şi apoi se atinge de această perlă încă destul de fierbinte, foarte puţină substanţă de analizat fin pulverizată şi se introduce din nou în flacără; perla poate să rămînă transparentă, să devină

opacă sau colorată, iar după culoarea perlei se pot trage concluzii asupra elementelor prezente. Intrucît culoarea poate fi diferită, după cum perla se face în flacăra oxidantă, sau reducătoare, la cald sau la rece, şi depinde de concentraţia substanţei în perlă, ea trebuie examinată în funcţie de toate aceste condiţii.

In cazul sării unui metal divalent, de exemplu în cazul unui sulfat, în flacăra oxidantă au loc următoarele reacţii:

$$MeSO_4 = MeO + SO_3$$

$$2\ NaBO_2 + MeO = Me(BO_2)_2 + Na_2O$$

$$B_2O_3 + MeO = Me(BO_2)_2$$

respectiv :

$$NaPO_3 + MeO = MeNaPO_4$$

Culoarea perlei se datoreşte deci metaboratului metalului, respectiv fosfatului terţiar de sodiu şi metal.

In flacăra reducătoare au loc reacţiile:

$$Me(BO_2)_2 + C = B_2O_3 + CO + Me$$

$$NaMePO_4 + C = NaPO_3 + CO + Me$$

Deci, în acest caz, culoarea perlei se datoreşte metalului fin dispersat în masa perlei.

Pentru a evita unele nesiguranţe în aprecierea culorilor perlelor, se recomandă efectuarea de probe martor.

Firul de platină se curăţă după întrebuinţare în felul următor: se face o perlă de borax care se lasă să curgă de-a lungul firului pentru a dizolva impurităţile şi care apoi, printr-un mic şoc, cade.

Tabela nr.6

Perlele de borax ale unor metale

Metal	In flacără oxidantă		In flacără reducătoare	
	la rece	la cald	la rece	la cald
Metale alcaline, Al, Sn, Hg	incoloră	incoloră	incoloră	incoloră
Mg, Ca, Sr, Ba	albă-email	incoloră	incoloră	incoloră
Pb, Sb, Bi, Zn	incoloră	incoloră	cenuşie	incoloră
Cu	albastră	verde	roşie	roşie
Ag	netransparentă	opal	cenuşie	-
Fe	galbenă	brun roşcată	verde	-
Co	albastră	albastră	albastră	albastră
Ni	galbenă	galbenă	verde	verde
Cr	verde	verde	verde	verde
Mn	violetă	violetă	violetă	violetă

Tabela nr.7

Perlele de metafosfat ale unor metale

Metalul	In flacără oxidantă		In flacără reducătoare	
	la rece	la cald	la rece	la cald
Cu	albastră	verde	roşietică	roşie
Ag	neclară	gălbuie	cenuşie-deschis	cenuşie-deschis
Fe	galbenă	brun-roşcată	verde	galbenă
Co	albastră	albastră	albastră	albastră
Ni	galbenă	brun-roşcată	cenuşie	cenuşie
Cr	verde	verde	verde	verde
Mn	violetă	violetă	violetă	violetă

Incălzirea (calcinarea) pe cărbune

Această operaţie constă în încălzirea (calcinarea) pe cărbune de lemn (mangal), cu ajutorul unui suflător de gură, a substanţei (probei) solide de analizat, singură sau amestecată în prealabil cu carbonat de disodiu. După comportarea substanţei (probei) în timpul încălzirii şi după reziduul obţinut, se pot obţine o serie de indicaţii preţioase asupra prezenţei anumitor elemente.

Modul de lucru. Într-o bucată de cărbune de lemn (mangal) se face, cu ajutorul unui cuţit sau cu freza, o mică scobitură cu un diametru de circa 0,5 cm şi cu o adîncime de cîţiva mm în care se pune o cantitate mică din proba de analizat (circa 0,1 g) fin pulverizată, amestecată în prealabil cu o cantitate de carbonat de disodiu anhidru de 3-5 ori mai mare; se umezeşte cu o picătură de apă, se presează uşor cu o spatulă şi apoi se îndreaptă asupra amestecului respectiv, cu ajutorul suflătorului de gură, zona reducătoare a flăcării unui bec de gaz. La început se încălzeşte uşor şi tangenţial, înclinînd puţin cărbunele; apoi se înclină faţa cărbunelui cu substanţă la 25-30° şi se continuă calcinarea în flacără reducătoare, a cărei lungime trebuie să fie de 5-6 cm.

Combinaţiile metalelor alcaline, fiind uşor fuzibile, sînt absorbite în masa poroasă a cărbunelui. Ceilalţi cationi se transformă în carbonaţi care, prin acţiunea căldurii, se descompun în oxizi metalici şi dioxid de carbon. Unii oxizi nu sînt reduşi la metale în aceste condiţii şi rămîn ca atare, de exemplu: CaO, BaO, SrO, Cr_2O_3, MgO, Mn_3O_4. Alţii, ca de exemplu oxi-

zii volatili ai metalelor Zn, Cd, Sn, Pb, As, Sb, Bi, sînt reduşi la metalele respective, care se depun sub forma unui inel alb sau colorat în jurul concavităţii. Unele metale (Cu, Ag, Sn, Pb, Bi etc.) ale căror puncte de topire sînt cuprinse între 1200°C şi 1300°C, (temperatura zonei reducătoare a flăcării), se topesc, iar metalele care au puncte de topire mai ridicate (Fe, Ni, Co etc.) nu se topesc.

Reacţiile care pot avea loc în timpul calcinării, de exemplu a halogenurii unui metal divalent, amestecată cu Na_2CO_3, sînt deci următoarele:

$$MeX_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow MeCO_3 + 2\,NaX$$ (reacţie de dublu schimb)

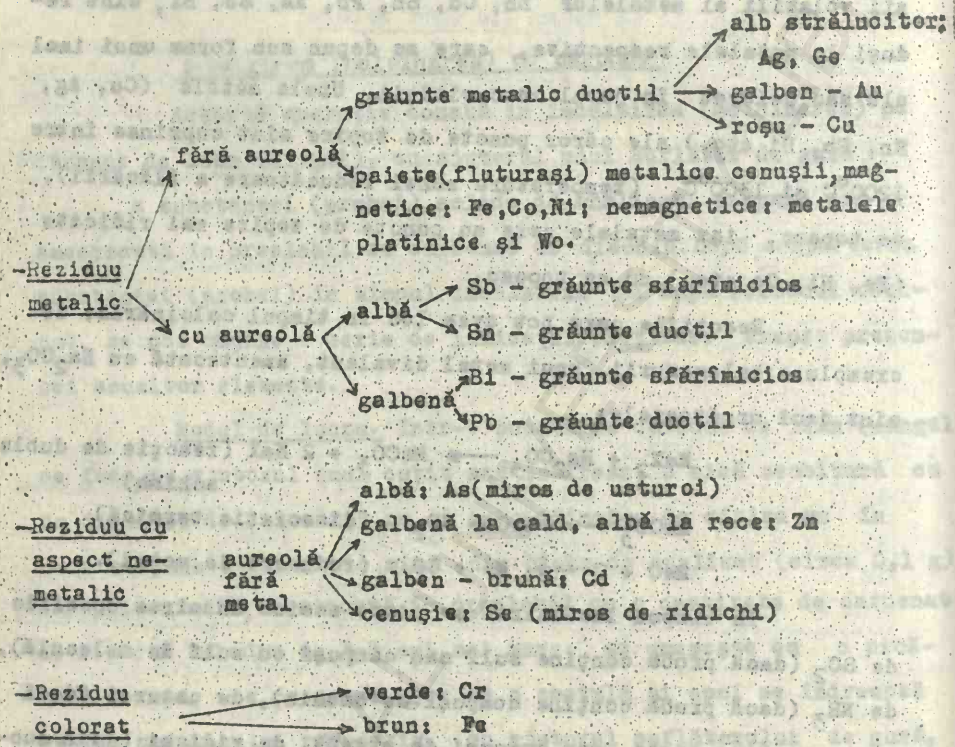
$$MeCO_3 \longrightarrow MeO + CO_2$$ (disociaţie termică)

$$MeO + C \longrightarrow Me + CO$$ (reducere la metal).

In timpul încălzirii se poate sesiza un miros specific de SO_2 (dacă proba conţine sulf sau compuşi cu sulf în moleculă), de NH_3 (dacă proba conţine compuşi de amoniu), de usturoi (dacă proba conţine arsen sau compuşi de arsen), de ridichi (dacă substanţa conţine selen sau compuşi de selen) etc.

In cazul prezenţei unor oxidanţi (compuşi ce degajă oxigen) în materialul de analizat, de exemplu: azotaţi, azotiţi, cloraţi, permanganaţi etc., se pot observa deflagraţii sau decrepitări.

In ce priveşte reziduul format pe cărbune, se pot trage următoarele concluzii:



-Reziduu alb strălucitor. In acest caz, masa infuzibilă obţinută se umezeşte cu o picătură de soluţie de azotat de cobalt $Co(NO_3)_2$ şi se calcinează în continuare. Apariţia unei colorauţii albastre indică prezenţa aluminiului (reacţia Thénard), o coloraţie verde indică prezenţa zincului (reacţia Rinmann) iar o coloraţie roz indică prezenţa magneziului.

Reacţiile care au loc pe cărbune în acest caz. sînt, de exemplu, următoarele:

- în cazul aluminiului:

$$2\ AlCl_3 + 3\ Na_2CO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 6\ NaCl$$

$$Al_2(CO_3)_3 = Al_2O_3 + 3\ CO_2$$

$$Co(NO_3)_2 = CoO + 2\ NO_2 + 1/2\ O_2$$

$$CoO + Al_2O_3 \longrightarrow \begin{matrix} O = Al - O \\ O = Al - O \end{matrix} \!\!> Co$$

-în cazul zincului:

$$ZnSO_4 + Na_2CO_3 = ZnO + Na_2SO_4 + CO_2$$

$$CoO + ZnO \longrightarrow Co \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Zn$$

-în cazul magneziului, în final are loc reacţia:

$$CoO + MgO \longrightarrow Co \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Mg$$

- Reziduu incolor, fuzibil, cu aspect sticlos, care cu azotatul de cobalt dă o coloraţie albastră, indicînd prezenţa silicaţilor, fosfaţilor, boraţilor.

Proba heparului pentru recunoaşterea compuşilor cu sulf.

Substanţa de cercetat se amestecă cu carbonat alcalin şi se încălzeşte pînă la incadescenţă pe cărbune. Are loc un proces de reducere. Se lasă să se răcească. Topitura răcită se pune pe o plăcuţă de argint şi se umezeşte cu apă. Dacă conţine compuşi cu sulf, pe plăcuţa de argint (eventual de nichel) se produce o pată neagră de sulfură de argint. De exemplu, în cazul sulfatului de calciu au loc următoarele reacţii:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 + 4\ C = Na_2S + CO_2 + CaO + 4\ CO$$

$$Na_2S + 2\ Ag + H_2O + 1/2\ O_2 = Ag_2S + 2\ NaOH$$

Observaţie: compuşii de Se şi Te produc reacţii asemănătoare; chiar şi gazul metan utilizat drept combustibil de ardere conţine uneori compuşi cu sulf în moleculă, care pot da proba pozitivă pe cărbune.

Topirea oxidantă pe capac de creuzet de porţelan sau pe capsula de porţelan cu carbonat de disodiu şi azotat de dipotasiu.

Această probă preliminară se face în special pentru identificarea manganului şi cromului.

Modul de lucru. Proba de analizat, fin pulverizată, se amestecă cu o cantitate de circa trei ori mai mare dintr-un amestec de carbonat de disodiu şi azotat de potasiu (Na_2CO_3 + KNO_3) şi apoi se topeşte pe un capac de creuzet de porţelan sau pe capsulă de porţelan. Se obţin topituri variat colorate.

Topitura de culoare verde a manganatului de disodiu Na_2MnO_4 format, indică prezenţa manganului. Are loc reacţia:

$$MnSO_4 + 2\ Na_2CO_3 + 2\ KNO_3 = Na_2MnO_4 + 2\ KNO_2 + Na_2SO_4 + 2\ CO_2$$

Această masă se dizolvă în apă; soluţia obţinută are culoare verde, care la acidulare cu acid acetic devine violetă datorită formării permanganatului. Concomitent se separă fulgi bruni de acid metamanganos (reacţie de dismutaţie):

$$3\ K_2MnO_4 + 4\ CH_3COOH = 2\ KMnO_4 + MnO(OH)_2 + 4\ CH_3COOK + H_2O$$

Topitura de culoare galbenă care se datoreşte cromatului de disodiu Na_2CrO_4 format, indică prezenţa cromului:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ KNO_3 + 5\ Na_2CO_3 = 2\ Na_2CrO_4 + 3\ KNO_2 + 3\ Na_2SO_4 + 5\ CO_2$$

Această masă dizolvată în apă dă reacţiile ionului cromat (v.pag.254).

Încălzirea în tub închis

Comportarea substanţei, respectiv a probei de analizat în tub închis la încălzire progresivă, fără intervenţia oxigenu-

lui (în absența oxigenului din aer, sau în cantitate limitată, cît reprezintă volumul tubului), oferă indicații cu privire la stabilitatea, volatilitatea substanței și la reziduul obținut.

Modul de lucru. Intr-un tubușor din sticlă greu fuzibilă cu pereți groși, lung de circa 6-7cm, (6-10) cm, și cu diametrul interior de circa 4-5 (8-10) mm, închis la un capăt prin topire la flacără și prin suflare pînă se obține un mic balonaș, adică o mică bulă la capătul închis, se introduce o cantitate mica (0,02-0,03 g) din proba de analizat, fin pulverizată (fig. 99).

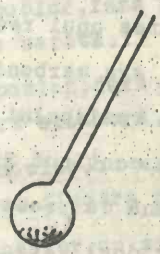


Fig.99

Cu ajutorul unui clește, „balonașul" cu substanță ținut aproape orizontal, se introduce treptat în flacăra unui bec de gaz; se încălzește intîi moderat, iar dacă nu se produce nici o schimbare se încălzește din ce în ce mai puternic pînă la roșu, observînd efectul căldurii.

In cursul încălzirii se pot observa următoarele fenomene:

- apariția unor picături de apă pe partea mai rece a tubușorului în cazul existenței apei de cristalizare în substanța de analizat. In multe cazuri, pierderea apei de cristalizare este însoțită de schimbarea culorii substanței respective. De exemplu, sulfatul de cupru cristalizat, $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, albastru, prin încălzire în tubușor, pierde apa de cristalizare, devenind alb ($CuSO_4 \cdot H_2O$);

- formarea unui sublimat pe părțile mai reci ale tubușorului. După culoarea sublimatului se poate deduce prezența anu-

mitor elemente sau a anumitor ioni. Astfel, sublimatul alb indică prezenţa sărurilor de amoniu NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ etc., sau a următorilor compuşi: As_2O_3, Sb_2O_3, Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$ etc.; sublimatul cenuşiu indică prezenţa mercurului, sublimatul brun-negru este caracteristic arsenului, iodului şi sulfurii de mercur HgS, iar sublimatul galben indică prezenţa trisulfurii de diarsen As_2S_3, sulfului, sau diiodurii de mercur HgI_2 ;

- schimbarea culorii probei şi obţinerea unui reziduu negru-brun indică formarea oxizilor metalici, sau carbonizarea substanţelor organice. Pentru a preciza natura reziduului, se introduce în tub un grăunte mic de KNO_3 şi se continuă încălzirea. Dacă reziduul arde cu flacără vie, înseamnă că proba de analizat conţine substanţe organice. Cînd reziduul este format numai din cărbune, după răcire se constată dispariţia culorii negre. Lipsa unei arderi vii, sau persistenţa culorii negre, arată că reziduul a fost format din oxizi metalici.

- apariţia produşilor de descompunere volatili:

a) substanţa este complet volatilă în cazul sărurilor de amoniu ale acizilor volatili;

b) substanţa este parţial volatilă, cu degajare de gaze şi vapori: apariţia unui gaz violet indică prezenţa iodului, a unui gaz brun indică prezenţa bromului sau dioxidului de azot, a unui gaz galben-verzui, sufocant, indică prezenţa clorului, a unui gaz incolor cu miros înţepător, indică prezenţa acidului clorhidric, dioxidului de sulf, amoniacului etc. Produşii volatili ce se degajă, caracteristicile lor mai importante, precum şi substanţele din care se formează sînt indicate în tabela nr.8.

Tabela nr.8

Compuşi volatili rezultaţi prin încălzire în tub închis

Gazul rezultat.	Caracteristici mai importante	S-a format din:
O_2	Gaz incolor,fără miros,întreţine arderea.	Cloraţi,bromaţi,iodaţi,peroxizi,azotaţi, oxizi de metale nobile.
CO_2	Gaz incolor,fără miros,tulbură apa de baritá.	Carbonaţi,oxalaţi (compuşi organici)
CO	Gaz incolor,fără miros,arde cu flacără albastră.	Oxalaţi,formiaţi,alţi compuşi organici.
$(CN)_2$	Gaz incolor,cu miros înţepător arde cu flacără roz-pal.	Cianuri.
HCN	Gaz incolor,cu miros de migdale amare,arde cu flacără roşietică.	Cianuri.
SO_2	Gaz incolor,cu miros înţepător (de sulf ars), tulbură apa de baritá,soluţia sa apoasă prezintă reacţie acidă,albăstreşte hîrtia iodamidonată.	Sulfiţi,sulfaţi de metale grele,sulfuri în contact cu aerul.
HCl	Gaz incolor,cu miros înţepător fumegă cu amoniacul, soluţia sa apoasă prezintă reacţie acidă.	Cloruri.
H_2S	Gaz incolor,cu miros de ouă vechi arde cu flacără albastră,înnegreşte hîrtia umectată cu soluţie de acetat bazic de plumb.	Sulfuri şi tiosulfaţi.
NH_3	Gaz incolor,cu miros caracteristic,soluţia sa apoasă incoloră prezintă reacţie alcalină,cu HCl formează fum alb.	Săruri de amoniu,compuşi cianici,compuşi organici cu azot.

Nr. crt.	Caracteristici mai importante	S-a format din:
1.	Gaz verde-gălbui, cu miros înțepător, soluția sa apoasă are reacția acidă.	Cloruri în prezența de diverși oxidanți.
2.	Gaz roșu-brun, irită mucoasele, colorează în roșu-portocaliu hîrtia amidonată.	Bromuri în prezență de diverși oxidanți.
3.	Gaz violet cu miros înțepător, colorează hîrtia amidonată în albastru intens.	Ioduri în prezență de oxidanți.
4.	Gaz brun, cu miros înțepător, soluția sa apoasă este incoloră și are reacție acidă.	Azotați sau azotiți.

Comportarea față de alcalii

Această probă preliminară permite punerea în evidență a ionului amoniu, respectiv a sărurilor de amoniu, dar și a cianurilor și cianaților care, la încălzire cu un exces de NaOH sau KOH concentrat, degajă amoniac.

Modul de lucru. Într-o eprubetă, o cantitate mică din proba de analizat se tratează cu o soluție concentrată de NaOH sau de KOH și se încălzește cu precauție. Dacă se degajă amoniac care se poate recunoaște ușor după mirosul său caracteristic, se poate deduce prezența unei sări de amoniu în proba de analizat, dar se va avea în vedere faptul că și în cazul cianurilor și cianaților are loc degajarea de amoniac. De exemplu, în cazul unei halogenuri de amoniu, are loc reacția:

$$NH_4X + NaOH = NaX + NH_3 + H_2O$$

Amoniacul ce se degajă se mai poate recunoaşte:

- prin albăstrirea unei hîrtii roşii de turnesol;

- prin formarea unui fum alb de clorură de amoniu, la apropierea unei baghete de sticlă muiată în acid clorhidric;

- prin înnegrirea unei hîrtii de filtru îmbibată cu o soluţie de azotat de Hg (I). Are loc următoarea reacţie cu formarea unui precipitat alb de azotat oxi-amido-dimercuric şi mercur elementar negru:

$$2\ Hg_2(NO_3)_2 + 4\ NH_3 + H_2O \longrightarrow O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2 \cdot NO_3 + 2\ Hg + 3\ NH_4NO_3$$

Comportarea faţă de acidul sulfuric

Această probă oferă indicaţii preţioase asupra prezenţei anionilor. Proba se execută atît cu H_2SO_4 diluat (2n), cît şi cu H_2SO_4 concentrat.

Substanţa de analizat, în prezenţa H_2SO_4 diluat sau concentrat, la rece sau la cald, în prezenţă sau absenţă de oxidanţi, în absenţă sau prezenţă de alcooli, poate degaja un gaz care se identifică, furnizînd date despre compusul din care s-a format.

Înainte ca orice probă să fie tratată cu H_2SO_4 conc., trebuie observat dacă proba respectivă reacţionează cu H_2SO_4 diluat sau 2 n. In caz afirmativ, este recomandabil ca proba de analizat să nu fie tratată direct cu acidul sulfuric concentrat, pentru a evita producerea unor reacţii violente. De aceea, numai după terminarea reacţiei cu H_2SO_4 diluat, se adaugă H_2SO_4 concentrat şi apoi se încălzeşte cu precauţie şi se analizează gazele degajate, conform tabelei nr. 9 .

a. Încercarea cu acid sulfuric diluat. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică (0,01-0,1 g) din proba de analizat,

se adaugă acid sulfuric cu picătura, pînă ce substanţa se umezeşte complet şi se observă fenomenele care însoţesc reacţia respectivă, întîi la rece, apoi la cald. De obicei se degajă produse gazoase sau vapori, care se pot identifica după culoare, după mirosul lor caracteristic, sau prin unele reacţii chimice caracteristice. Tabela nr. 9 cuprinde indicaţii pentru recunoaşterea unor anioni, utilizînd acidul sulfuric diluat la temperatură obişnuită şi la cald.

Tabela nr.9

Reacţia probei cu acid sulfuric diluat la temperatură obişnuită şi la cald.

Stare de agregare şi miros	Reacţia caracteristică	Denumirea substanţei recunoscute	Denumirea dedusă a sărurilor
Gaz inodor (la temperatură obişnuită).	Tulburarea unei picături de apă de var suspendată la capătul unei vergele de sticlă.	Dioxid de carbon (CO_2)	Carbonaţi
Gaz cu miros de ouă alterate (la temperatură obişnuită).	Innegrirea unei hîrtii de filtru care a fost înmuiată într-o soluţie de $Pb(CH_3-COO)_2$.	Hidrogen sulfurat (H_2S)	Sulfuri
Gaz cu miros sufocant de sulf ars(la temperatură obişnuită).	Înroşirea unei hîrtii albastre de turnesol umezită cu apă.	Dioxid de sulf (SO_2)	Sulfiţi
Vapori cu miros de oţet (la cald).	Înroşirea foarte slabă a unei hîrtii albastre de turnesol umezită cu apă.	Acid acetic (CH_3-COOH)	Acetaţi

b. Incercarea cu acid sulfuric concentrat. O cantitate mică de substanţă solidă (0,05-0,1 g) se introduce într-o eprubetă uscată şi se adaugă cu picătura şi cu multă precauţie 0,5 ml acid sulfuric concentrat. Incălzirea se face deasemenea cu multă precauţie, întrucît în ambele cazuri reacţia poate fi violentă. Acidul sulfuric concentrat dă pe lîngă reacţiile acidului sulfuric diluat altele noi, consemnate în tabela nr.10 .

Tabela nr.10

Reacţia probei de analizat cu acid sulfuric concentrat la temperatură obişnuită.

Stare de agregare, miros sau culoare	Reacţia caracteristică	Denumirea substanţei dedusă a recunoscute	Denumirea sărurilor
1	2	3	4
Gaz inodor.	Tulburarea unei picături de apă de var suspendată la capătul unei vergele de sticlă.	Dioxid de carbon (CO_2)	Carbonaţi
Gaz cu miros de ouă alterate.	Innegrirea unei hîrtii de filtru înmuiată mai întîi într-o soluţie de $Pb(CH_3-COO)_2$.	Hidrogen sulfurat (H_2S)	Sulfuri
Gaz cu miros sufocant de sulf ars.	Inroşirea unei hîrtii albastre de turnesol umezită cu apă.	Dioxid de sulf (SO_2)	Sulfiţi
Gaz cu miros înţepător.	Inroşirea unei hîrtii albastre de turnesol umezită cu apă.	Acid clorhidric (HCl)	Cloruri
Gaz cu miros sufocant de culoare brună.	-	Dioxid de azot (NO_2)	Azotiţi şi Azotaţi

1	2	3	4
Vapori cu miros de oţet.	Inroşirea foarte slabă a unei hîrtii albastre de turnesol umezită cu apă.	Acid acetic (CH_3-COOH)	Acetaţi
Vapori cu miros sufocant de culoare brună.	-	Brom (Br_2)	Bromuri
Vapori cu miros sufocant de culoare violetă.	-	Iod (I_2)	Ioduri

c. Incercarea cu acid sulfuric şi alcool. Intr-o epruvetă, sau într-o capsulă de porţelan, se tratează puţină substanţă solidă cu acid sulfuric concentrat şi alcool etilic. Un miros plăcut (ester acetic) indică prezenţa acidului acetic, iar degajarea de vapori care ard cu flacără verde indică prezenţa borului.

Alte probe preliminare pentru anioni

După cum rezultă din tabelele nr. 9 şi 10, cu ajutorul probelor preliminare privind comportarea substanţei de analizat faţă de acidul sulfuric diluat şi faţă de acidul sulfuric concentrat, se pun în evidenţă majoritatea anionilor comuni. Deoarece însă, unii anioni perturbă anumite operaţii de separare, de identificare sau de determinare, prezenţa lor trebuie să se verifice înainte de începerea oricărei scheme de analiză în care existenţa lor este dăunătoare. Aşa de exemplu, florurile, fosfaţii, boraţii şi unii compuşi organici, împiedică chiar separarea pe grupe analitice şi de aceea este nevoie să se aplice unele pro-

cedee pentru eliminarea lor din sistem. Astfel, anionii:

- F^- se poate elimina prin volatilizare (SiF_4), prin precipitare (CaF_2) etc.;

- BO_3^{3-} se poate elimina prin volatilizare (substanţa solidă se tratează cu H_2SO_4 concentrat, se răceşte şi apoi se adaugă alcool metilic sau etilic; esterul obţinut, dacă este aprins, arde cu o flăcără verde), prin precipitare (ca metaboraţi de metale grele), etc.;

- PO_4^{3-} se poate elimina prin precipitare ($BiPO_4$, $FePO_4$), ca precipitate (pe H_2SnO_2), cu schimbători de ioni etc.;

- compuşii organici se pot elimina prin calcinare (volatilizare şi reziduu de carbune) etc.

In general, orice analiză de anioni necesită pentru îndepărtarea metalelor grele obţinerea aşa numitului <u>extract carbonic</u> (v.pag. 243), prin amestecarea unei părţi din substanţa de analizat cu circa 8-10 părţi Na_2CO_3 şi un anumit volum de apă distilată (20-25 ml), după care, suspensia sau soluţia obţinută se fierbe timp de 15-20 minute. Prin această operaţie, toate metalele grele, începînd cu cele alcalino-pămîntoase, se depun (precipită) sub formă de carbonaţi, carbonaţi bazici, hidroxizi etc., iar în soluţie rămîn anionii fixaţi la cationul Na^+. La prepararea extractului carbonic apar şi unele efecte secundare: trecerea în soluţie a aluminiului, zincului, staniului, plumbului, germaniului etc., ca hidroxo-complecşi (care se înlătură după primul proces de neutralizare), colorarea soluţiilor de extract carbonic în galben (ceea ce indică prezenţa cromului), în violet (a permanganatului), în albastru (a sărurilor de cupru + săruri de amoniu) etc. Pentru obţinerea de soluţii incolore, se procedea-

zâ (se impune) la distrugerea ionilor coloraţi şi îndepărtare lor (v.pag. 243).

TRECEREA IN SOLUTIE A PROBELOR DE ANALIZAT

Aducerea probelor de analizat în soluţie este una din etapele principale a oricărei analize chimice şi se realizează prin dizolvări pe cale umedă sau prin dezagregări pe cale uscată.

Rapiditatea, precizia şi corectitudinea executării analizei sînt condiţionate de alegerea procedeelor de solubilizare precum şi a celor mai potriviţi dizolvanţi. De aceea este absolut necesar să se ţină seama de complexitatea materialelor de analizat şi de necesitatea efectuării încercărilor de solubilizare, mai întîi pe cale umedă (în soluţie) şi apoi pe cale uscată. Solubilizările parţiale necesită repetări sau chiar combinări de procedee pe cale umedă şi pe cale uscată.

Dizolvări pe cale umedă.

Incercările de solubilizare a compuşilor naturali sau artificiali se fac cu cantităţi mici de substanţe iar în funcţie de agenţii chimici în care se dizolvă o probă de analizat, se obţin şi unele indicaţii asupra prezenţei sau absenţei anumitor compuşi în materialul de analizat.

Ca prim dizolvant se utilizează apa distilată, la rece sau la cald, iar soluţiile obţinute trebuie să fie limpezi

Dintre fenomenele care pot însoţi dizolvarea, fac parte următoarele: degajarea de amoniac, dacă există azoturi sau amiduri, degajarea de SO_2 (la fierbere) dacă există sulfiţi - acizi, hidroliza şi depunerea unor compuşi greu solubili etc.

In soluţii apoase, se găsesc concentrate de obicei sărurile metalelor alcaline.

Dacă proba de analizat nu este solubilă în apă, se fac încercări de dizolvare a probei de analizat într-un acid mineral diluat sau concentrat sau în amestecuri de doi sau mai mulţi acizi minerali. Dintre acizii minerali folosiţi curent ca dizolvanţi în analiza chimică fac parte: HNO_3 concentrat (69,8 %, d = 1,42) sau diluat; HCl concentrat (37,2 %, d = 1,19) sau diluat; HF concentrat (40 %, d = 1,13) sau diluat; H_3PO_4 concentrat (85 %, d = = 1,70) sau diluat, etc. Ca agenţi de dizolvare se mai folosesc şi unii acizi organici, dintre care fac parte: acidul acetic, acidul triclor-acetic, acidul citric, acidul formic, acidul lactic, acidul tartric etc. Dintre acizii concentraţi, folosiţi în amestecuri de diferite proporţii, se utilizează : HCl + HNO_3 ; HNO_3 + + H_2SO_4; HNO_3 + H_3PO_4; HNO_3 + H_2SO_4 + HF; HNO_3 + $HClO_4$; H_2SO_4+ + H_3PO_4 + $HClO_4$ etc., cum este de exemplu apa regală (3 părţi HCl conc. + 1 parte HNO_3 conc.); acid sulfuric sau clorhidric în prezenţa unui agent oxidant, ca apa de brom sau apa oxigenată etc.

In timpul diferitelor încercări (reacţii pe cale umedă), se pot pierde din proba de analizat, prin volatilizare, o serie de compuşi importanţi (dacă există), ca de exemplu: $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_2$, $HgCl_2$, $GeCl_4$, H_2SiF_6 etc. Din această cauză, încercările respective trebuie făcute în condiţii adecvate fiecărui component de analizat.

Dizolvările pe cale umedă se încearcă şi cu alcalii, respectiv cu soluţii concentrate de NaOH sau de KOH (20–40 %), în care sînt solubili cei mai mulţi metaloizi şi următoarele metale:

aluminiu, zinc, staniu, beriliu, plumb, germaniu etc. Dizolvările respective se execută în creuzete şi capsule de fer, nichel, material plastic termorezistent sau veselă de porţelan şi sticlă (cînd nu se cere determinarea silicei).

Dezagregarea pe cale uscată

In cazul substanţelor (probelor de analizat) care sînt parţial sau total insolubile în apă, acizi, sau în amestecuri de acizi, adică nu se dizolvă "pe cale umedă", se folosesc metode de dezagregare pe cale uscată.

Dezagregarea pe cale uscată constă în topirea materialului (probei) de analizat în prezenţa unui fondant, sau a unui amestec de fondanţi, într-un creuzet de laborator (nacelă, capsulă) dintr-un material anumit (din platină, aur, argint, nichel, fer, cuarţ, porţelan etc.) la temperatură şi durată de încălzire bine determinate (800-1300°C). Apoi, produşii de topire obţinuţi se dizolvă în apă distilată şi în acizi minerali diluaţi sau concentraţi.

Fondanţii, adică substanţele folosite la dezagregare pe cale uscată se clasifică după acţiunea lor chimică, în două mari grupe: a) fondanţi cu caracter acid (disulfaţi şi pirosulfaţi de sodiu sau de potasiu, anhidridă borică, fluorură acidă de potasiu sau de amoniu, acid oxalic etc.) şi b) fondanţi cu caracter alcalin (carbonat de disodiu sau de dipotasiu - în absenţa sau în prezenţa de KNO_3, peroxid de sodiu, borax, sulf cristalizat, MgO, ZnO etc.; hidroxid de sodiu sau de potasiu - în absenţa sau în prezenţa peroxidului de sodiu; peroxid de potasiu; cianură de potasiu; tiosulfat de sodiu; sulfură de sodiu etc.).

In general, dezagregările cu fondanții cu caracter acid se aplică pentru substanțe (probe) cu caracter alcalin, iar cele cu fondanți alcalini, se aplică la substanțe (probe) cu caracter acid; Fondanții oxidanți se folosesc la dezagregarea substanțelor cu proprietăți reducătoare, iar fondanții reducători la dezagregarea substanțelor oxidante. In unele cazuri este necesar să se folosească amestecuri de fondanți, pentru a le imprima caracteristici speciale.

Alegerea fondantului se face în funcție de natura probei de analizat (în concordanță cu elementele conținute în probă etc.) și de scopul analitic urmărit.

Metoda cea mai răspîndită în practica curentă de laborator este dezagregarea cu carbonați alcalini, anhidri (Na_2CO_3, K_2CO_3, $KNaCO_3$). Se recomandă pentru topiturile alcaline un amestec de 48 % Na_2CO_3 anhidru și 52 % K_2CO_3 anhidru, care are un punct de topire destul de scăzut (690°C) comparativ cu carbonații simpli (Na_2CO_3 - 853°C; K_2CO_3 - 894°C). Acest tip de fondanți se utilizează pentru dezagregarea unui mare număr de silicați naturali sau sintetici, de sulfați greu solubili pe cale umedă, reziduuri greu solubile etc. Se folosește un creuzet de platină, de nichel, sau de fer. Topirea se termină după circa 30 minute de încălzire la 700-1000°C, cînd se obține o masă omogenă fără bule de gaz. Se lasă topitura să se răcească și se dizolvă în apă acidulată cu HCl sau HNO_3. Dacă rămîne un rest insolubil, se filtrează și se topește cu un alt fondant.

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR IN SOLUŢIE

După aducerea substanţei de analizat în soluţie prin una dintre metodele indicate, se trece la separarea şi identificarea cationilor.

Dacă substanţa de analizat a fost adusă în soluţie prin dizolvare în apă regală, înainte de cercetarea cationilor soluţia trebuie evaporată pînă la uscare. Reziduul care rămîne se reia cu puţină apă şi cîteva picături de HCl. De asemenea se evaporă şi soluţia obţinută cu HNO_3. Dacă substanţa a fost dizolvată în HCl concentrat, soluţia trebuie evaporată, însă nu prea mult, sau diluată cu apă. Evaporarea nu se face pe flacără directă, ci numai pe baia de apă, pentru a evita ca unele săruri să se descompună printr-o încălzire prea puternică dînd naştere la săruri bazice insolubile în apă şi acizi; de asemenea, unele cloruri se pot pierde, fiind volatile.

Dacă soluţia destinată analizei cationilor conţine un amestec de cationi, analiza amestecului în soluţie se începe cu separarea cationilor în grupe analitice cu ajutorul reactivilor de grupă; apoi în fiecare grupă se continuă separarea cationilor (în subgrupe cînd este cazul) pînă se ajunge la posibilitatea de a identifica fiecare cation cu ajutorul reacţiilor specifice. Volumele soluţiilor luate în lucru au fost stabilite conform unei convenţii internaţionale: în eprubetă 1 ml soluţie, pe hîrtie de filtru 0,03 ml, pe lamă de microscop 0,01 ml.

Din punct de vedere analitic, cationii anorganici se clasifică după mai multe criterii: după reactivii de grupă, după caracteristicile energetice. In cele ce urmează, se va folosi clasificarea în cinci grupe analitice, în ordinea următoare:

grupa acidului clorhidric, grupa hidrogenului sulfurat, grupa sulfurii de amoniu, grupa carbonatului de amoniu, grupa fără reactiv de grupă (a cationilor metalelor alcaline, NH_4^+ şi Mg^{2+}).

Grupa acidului clorhidric (grupa I-a) cuprinde cationii care formează cu HCl diluat cloruri greu solubile la rece: Pb^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}, Cu^+, Tl^+, Au^+.

Grupa hidrogenului sulfurat (grupa a II-a) cuprinde următorii cationi şi cationoizi:

Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Ge^{4+},

care în mediu acid ($pH \approx 0,5$) formează sulfuri greu solubile.

Hidrogenul sulfurat fiind toxic, se recomandă ca în practica de laborator să se folosească un înlocuitor, de exemplu tioacetamida, care în soluţie apoasă dă naştere la hidrogen sulfurat, conform reacţiei:

$$CH_3 - C(=S)-NH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2S + NH_3 + CH_3COOH$$

Grupa sulfurii de amoniu (grupa a III-a) cuprinde cationii care precipită cu $(NH_4)_2S$ în prezenţă de NH_4OH şi NH_4Cl, la $pH \approx 9$, sulfuri sau produşi de hidroliză ai acestora (hidroxizi) greu solubili: Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Be^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, Hf^{4+}, TaO_2^+, NbO^{2+}, ionii lantanidelor şi actinidelor.

Grupa carbonatului de amoniu (grupa a IV-a) cuprinde cationii metalelor alcalino-pământoase, care formează în mediu tamponat NH_3/NH_4Cl, la pH 8-9, carbonaţi greu solubili: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}.

Grupa a V-a fără reactiv de grupă, respectiv a cationilor metalelor alcaline și a magneziului: Na^+, K^+, Li^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, NH_4^+, Mg^{2+}, care manifestă o tendință mai redusă de a forma compuși greu solubili și un precipitat cu reactivii de grupă.

* * *

După separarea cationilor în grupe analitice prin precipitare cu ajutorul reactivilor de grupă, precipitatele obținute pentru fiecare grupă se tratează după tabelele de separare corespunzătoare, ținîndu-se seama în permanență de condițiile de precipitare, de anomaliile de la fiecare grupă, de numărul de spălări cu soluțiile indicate etc. Fiecare cation se identifică cu reactivi specifici.

MODUL DE LUCRU IN MERSUL SISTEMATIC AL ANALIZEI IN SOLUȚIE

Deoarece în mersul sistematic al analizei la separarea cationilor în grupe analitice se introduc săruri de amoniu, ionul de amoniu (NH_4^+) trebuie identificat în soluția inițială, sau în substanța de analizat solidă (pag.172). In soluție, identificarea ionului de amoniu se poate face după cum urmează:

- prin reacția cu baze tari:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) = NH_3 + H_2O + (Na^+ + Cl^-)$$

sub acțiunea soluțiilor concentrate de hidroxizi alcalini, la cald, este pus în libertate amoniacul (pag. 174), care se recunoaște după miros;

- prin reacția cu tetraiodomercuriatul de dipotasiu $K_2[HgI_4]$ în soluție de hidroxid de potasiu (reactiv Nessler):

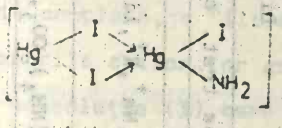
$$2\,(2K^+ + [HgI_4]^{2-}) + (K^+ + OH^-) + NH_3 = Hg_2I_3NH_2 + H_2O + 5(K^+ + I^-$$

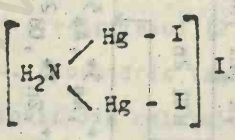
respectiv:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + 4\,(K^+ + OH^-) + 2\,(2K^+ + [HgI_4]^{2-}) =$$

$$= O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\text{-}I + (K^+ + Cl^-) + 7\,(K^+ + I^-) + 3\,H_2O$$

In soluţie de hidroxid de potasiu, în prezenţa ionului NH_4^+, reactivul Nessler formează un precipitat brun. Dintre structurile propuse pentru combinaţia respectivă fac parte următoarele două:





Reacţia este foarte sensibilă, însă dă indicaţii sigure numai în absenţa cationilor care precipită hidroxizi coloraţi cu hidroxidul de potasiu.

Înainte de a trece la separarea din soluţie a unei grupe de cationi în ordinea amintită, trebuie să se constate în prealabil prezenţa ei în soluţie. Pentru aceasta se introduce într-o eprubetă 1 ml din soluţia de analizat şi se adaugă reactivul de grupă, cu picătura. Dacă reacţia este negativă, adică nu apare precipitat, se face încercarea pentru grupa următoare. Dacă însă reacţia este pozitivă, adică apare un precipitat, atunci se face precipitarea în întreaga soluţie destinată analizei cationilor, la care se adaugă şi porţiunea încercată iniţial.

Tabela nr. 11

Schema de separare a cationilor în grupe analitice

$Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+$ sol.(1).

se trat.cu HCl 2n

$AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$ pp.(2)

$Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+$ sol.(3).

se trat. cu H_2S + HCl 2n

$HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2$ pp.(4).

$Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+$ sol.(5).

se trat. cu $(NH_4)_2S + NH_4Cl + NH_4OH$

$CoS, NiS, FeS, Fe_2S_3, Cr(OH)_3, MnS, Al(OH)_3, ZnS$ pp.(6).

$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+$ sol.(7).

se trat. cu $(NH_4)_2CO_3, NH_4Cl, NH_4OH$

$CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3$ pp.(8).

$Mg^{2+}, Na^+, K^+, Li^+, NH_4^+$ sol.(9).

In cele ce urmează, în descrierea metodicei analizei cationilor, se consideră că sînt prezenţi toţi cationii mai des întîlniţi în analiza chimică.

Separarea cationilor în grupe analitice se face, cu ajutorul reactivilor de grupă, după aducerea amestecului în soluţie conform tabelului nr. II.

Astfel dacă încercarea în eprubetă arată prezenţa cationilor din grupa acidului clorhidric, se face precipitarea în întregul volum a soluţiei de analizat (1) cu HCl 2n în condiţiile indicate la grupa acidului clorhidric. Apoi se verifică dacă precipitarea este completă, se filtrează separînd precipitatul (2) format din clorurile cationilor grupei acidului clorhidric ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$) de soluţia (3) care conţine cationii din celelalte grupe analitice sub formă de cloruri. Precipitatul obţinut (2) se prelucrează conform schemei de separare a cationilor din grupa acidului clorhidric. Se urmăreşte separarea individuală a fiecărui ion care se pune în evidenţă prin reacţii specifice. Soluţia (3) se acidulează cu acid clorhidric şi se saturează cu H_2S pentru precipitarea cationilor grupei hidrogenului sulfurat. Apoi se verifică dacă precipitarea este completă şi se filtrează. Precipitatul (4) care conţine sulfurile: HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2 se prelucrează conform schemei de separare a cationilor grupei hidrogenului sulfurat. Din soluţia (5) în care se află cationii celorlalte grupe analitice sub formă de cloruri, se elimină acidul fosforic şi substanţele organice. Apoi se neutralizează cu hidroxid de amoniu. Se precipită cu sulfură de diamoniu în prezenţa clorurii de amoniu. Precipitatul (6), ce conţine

sulfuri şi hidroxizii cationilor grupei sulfurii de amoniu ($PbS, Bi_2S_3, CuS, HgS, MnS, ZnS, Cr(OH)_3, Al(OH)_3$) se separă prin filtrare şi se prelucrează conform schemei de separare a grupei respective. Soluţia (7) se concentrează, se îndepărtează sulfura, apoi se alcalizează cu hidroxid de amoniu şi se precipită cationii grupei cu carbonat de amoniu în prezenţa unei cantităţi mici de clorură de amoniu. Precipitatul (8) ce conţine $CaCO_3, SrCO_3, BaCO_3$, se separă prin filtrare, iar în soluţie (9) pot rămîne: cationul de magneziu, cationii metalelor alcaline şi amoniul aflat iniţial sau introdus în cursul analizei. Precipitatul (8) şi soluţia (9) se prelucrează conform schemelor de separare ale grupei carbonatului de amoniu, respectiv a grupei fără reactiv.

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA ACIDULUI CLORHIDRIC (GRUPA I-a)

După cum s-a arătat mai înainte, din această grupă fac parte cationii: $Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Au^+, Cu^+, Tl^+$, care precipită sub acţiunea reactivului de grupă, acidul clorhidric sub formă de cloruri greu solubile, de culoare albă. De exemplu:

$$Pb^{2+} + Ag^+ + Hg_2^{2+} + 5(H^+ + Cl^-) = PbCl_2 + AgCl + Hg_2Cl_2 + 5\,H^+$$

Deoarece clorurile $PbCl_2$ şi $AgCl$ formează cu acidul clorhidric concentrat acizi complecşi, solubili în apă, cum sînt, acidul $H[PbCl_3]$ sau $H_2[PbCl_4]$.

$$PbCl_2 + 2\,HCl = H_2[PbCl_4],$$

şi acizii complecşi $H[AgCl_2]$, $H_2[AgCl_3]$ şi $H_3[AgCl_4]$ care se formează conform reacţiilor:

$$AgCl + HCl = H[AgCl_2]$$
$$AgCl + 2HCl = H_2[AgCl_3]$$
$$AgCl + 3HCl = H_3[AgCl_4]$$

pentru precipitarea cationilor din grupa I-a analitică trebuie folosit acidul clorhidric diluat.

Modul de lucru. Soluţia care conţine amestecul de cationi se tratează la temperatură obişnuită cu HCl 2n în porţiuni mici pînă la precipitare completă (tabelul nr.).

Precipitatul (2) se lasă să se depună; se încearcă apoi cu încă o picătură de acid clorhidric în soluţia limpede de deasupra precipitatului dacă precipitarea a fost completă, apoi se decantează soluţia limpede, pe un filtru umezit cu acid clorhidric. Se mai încearcă pentru control, în filtrat, cu o picătură de acid clorhidric dacă precipitarea a fost totală.

În cazul în care soluţia iniţială prezintă o reacţie alcalină şi nu conţine amoniac, poate conţine PbO_2^{2-}. Dacă în soluţie se găseşte amoniac (se recunoaşte după miros) poate conţine numai ionul $[Ag(NH_3)_2]^+$. În aceste cazuri se neutralizează cu HNO_3 diluat în prezenţa turnesolului şi apoi se adaugă acid azotic pînă la reacţie acidă.

$$Na_2PbO_2 + 4\ HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\ NaNO_3 + 2\ H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2\ HNO_3 = AgNO_3 + 2\ NH_4NO_3$$

Soluţia respectivă se tratează cu acid clorhidric după cum s-a indicat. Uneori plumbul nu se poate identifica împreună cu celelalte elemente din grupa acidului clorhidric. Acest lucru se întîmplă atunci cînd conţinutul în plumb al soluţiei este prea mic, şi nu poate fi identificat prin precipitare cu HCl.

Acidul clorhidric nu trebuie adăugat în exces deoarece se formează complecşi stabili de $[PbCl_3]^-$, iar clorurile ating

o solubilitate mare (9,14 mg la 100 ml soluţie).Insă acest lucru se poate întîmpla şi în prezenţa unor cantităţi mari de plumb,şi anume atunci cînd soluţia de analizat conţine cantităţi mari de HNO_3 şi CH_3COOH liber.In ambele cazuri,dacă plumbul nu a fost identificat în grupa acidului clorhidric,va trebui căutat în grupa H_2S unde precipită cantitativ sub formă de sulfură.

In ambele cazuri ale precipitării cu acid clorhidric într-un amestec de cationi pot apare unele anomalii şi anume: stibiaţii şi arseniaţii solubili separă cu acidul clorhidric diluat acidul stibic,respectiv acidul arsenic;separarea sulfului determinată de acidul clorhidric are loc atunci cînd în soluţie se găseşte $(NH_4)_2S$,polisulfuri alcaline,tiosulfaţi; separarea sulfurilor de As,Sb,Sn are loc în prezenţă de sulfosăruri;acidul boric se separă din boraţi;acizii silicic,wolframic,molibdenic, niobic se separă din silicaţi, respectiv wolframaţi,niobaţi sub formă de precipitate albe respectiv galbene, solubile în hidroxizi alcalini şi în amoniac.

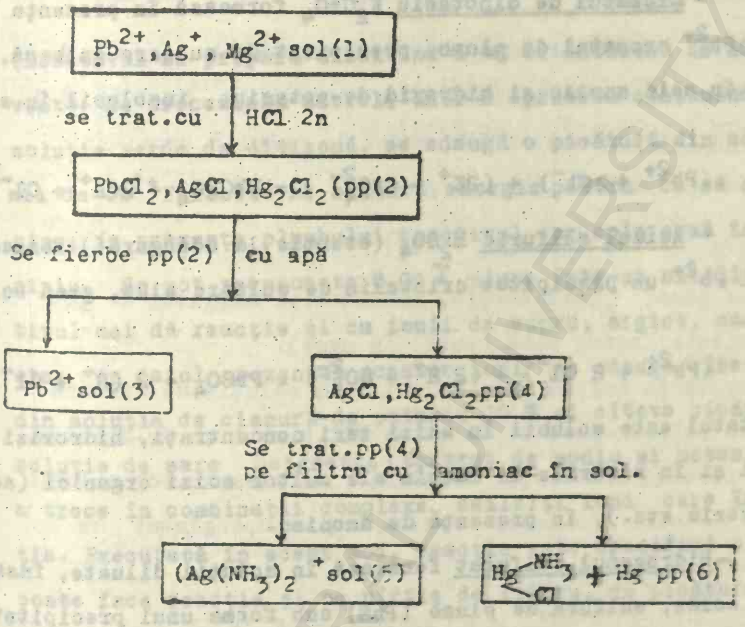
Apariţia acestor anomalii îngreunează separarea în grupă.Dacă analiza preliminară indică prezenţa acestor combinaţii, la precipitarea cu acid clorhidric trebuie să se ţină seama de existenţa lor.

Separarea şi identificarea cationului plumb (Pb^{2+})

Precipitatul (2) care conţine $PbCl_2$,$AgCl$ şi Hg_2Cl_2, se aduce într-o capsulă de porţelan,se adaugă apă şi se încălzeşte la fierbere.Plumbul se separă de celelalte elemente din precipitat pe baza solubilităţii clorurii de plumb la fierbere.Soluţia fierbinte,care conţine ionul Pb^{2+},se filtrează.Dacă prin răcire se produce

Tabela nr.12

Schema de separare a cationilor grupei acidului clorhidric



repede cristalizarea, înseamnă că în precipitat se găseşte ionul plumb şi se repetă operaţia. Soluţia (3) se împarte în cîteva eprubete şi se fac reacţiile de identificare cu: iodura de potasiu, cromat de dipotasiu, acid sulfuric şi alţi reactivi indicaţi.

- Iodura de potasiu (KI) formează cu sărurile de plumb un precipitat galben de diiodură de plumb, PbI_2:

$$(Pb^{2+} + 2Cl^{-}) + 2(K^{+} + I^{-}) = PbI_2 + 2(K^{+} + Cl^{-})$$

solubilă în apă fierbinte.

Diiodura de plumb este solubilă în soluţii concentrate de ioduri alcaline cu formare de complecşi:

$$PbI_2 + 2\,(K^+ + I^-) = (2\,K^+ + [PbI_4]^{2-})$$

care, prin adăugare de apă, reprecipită PbI_2. Deci trebuie evitat excesul de KI.

- Cromatul de dipotasiu K_2CrO_4 formează în prezenţa ionilor Pb^{2+} cromatul de plumb, precipitat de culoare galbenă, solubil în acid azotic şi hidroxid de potasiu, insolubil în acid acetic.

$$(Pb^{2+} + 2Cl^-) + (2K^+ + CrO_4^{2-}) = PbCrO_4 + 2(K^+ + Cl^-)$$

- Acidul sulfuric H_2SO_4 (atenţie la adăugare!) formează cu ionii Pb^{2+} un precipitat cristalin de culoare albă, greu solubil.

$$(Pb^{2+} + 2\,Cl^-) + (2\,H^+ + SO_4^{2-}) = PbSO_4 + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

Precipitatul este solubil în acizi tari concentraţi, hidroxizi alcalini şi în sărurile de amoniu ale multor acizi organici (acetic, tartric etc.), în prezenţă de amoniac.

- Hidrogenul sulfurat formează în soluţii diluate, însă nu prea acide, sulfura de plumb (PbS) sub forma unui precipitat negru:

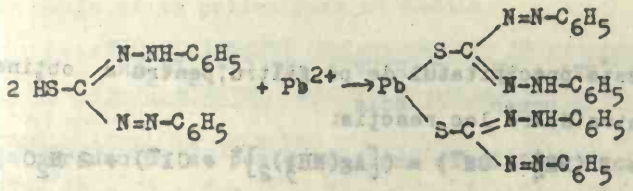
$$(Pb^{2+} + 2\,Cl^-) + (2\,H^+ + S^{2-}) = PbS + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

Sulfura de plumb este solubilă în acid azotic diluat cu separare de sulf:

$$3\,PbS + 8\,(H^+ + NO_3^-) = 3\,(Pb^{2+} + 2\,NO_3^-) + 4\,H_2O + 2\,NO + 3\,S$$

- Reacţie în picături. Ditizona (difenil-tiocarbazona $C_6H_5NH-NH-CS=N-C_6H_5$) este cel mai sensibil reactiv al plumbului.

Ditizona solvită în CCl_4 sau $CHCl_3$ formează cu ionul Pb^{2+} un complex intern solubil, stabil, de culoare roşu cărămiziu:



(Reactivul se prepară dizolvînd 1 mg de ditizonă în 100 ml de solvent). Se procedează astfel: într-o eprubetă conţinînd 1 ml din soluţia verde de ditizonă, se adaugă o picătură din soluţia cu ionii de Pb^{2+} Eprubeta se scutură energic pentru ca să se amestece bine; în prezenţa plumbului reactivul se colorează în roşu-cărămiziu. Se pot recunoaşte 0,04 γ plumb într-un mililitru. Reactivul mai dă reacţia şi cu ionii de cupru, argint, cadmiu, zinc etc; în cazul prezenţei acestor ioni se adaugă cîteva picături din soluţia de cianură de potasiu 10 % şi cîteva picături dintr-o soluţie de sare Seignette (tartrat de sodiu şi potasiu), pentru a trece în combinaţii complexe ceilalţi ioni care împiedică reacţia. Executată în acest mod, reacţia este specifică plumbului. Se poate face reacţia şi pe hîrtie de filtru, cu picătura.

Separarea şi identificarea cationului argint (Ag^+)

Restul de precipitat,(4) rămas după separarea diclorurii de plumb (II), care poate conţine AgCl şi Hg_2Cl_2 se spală de cîteva ori cu apă fierbinte pentru a îndepărta complet clorura de plumb (II), iar absenţa ionului Pb^{2+} din filtrat se constată printr-una din reacţiile de identificare. După ce plumbul s-a îndepărtat complet, se adaugă hidroxid de amoniu (soluţie de amoniac) peste precipitat(4) şi se culege filtratul. Clorura de argint este solubilă în soluţie apoasă de amoniac, formînd complexul $[Ag(NH_3)_2]Cl$ (sol.5). Soluţia amoniacală respectivă se trece de

mai multe ori peste precipitatul de pe filtru, pentru a obţine o soluţie concentrată. Are loc reacţia:

$$AgCl + 2\ (NH_4^+ + OH^-) = (\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-) + 2\ H_2O$$

Soluţia amoniacală respectivă (5) se împarte în două eprubete şi se fac reacţii de identidicare a ionului Ag^+, cu HNO_3 şi KI.

-Acidul azotic adăugat în exces la soluţia amoniacală, formează un precipitat alb brînzos de AgCl.

$$(\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-) + 2\ (H^+ + NO_3^-) = AgCl + 2\ (NH_4^+ + NO_3^-)$$

Dacă se obţine numai opalescenţă, înseamnă că argintul se găseşte în cantitate foarte mică (numai în urme).

Clorura de argint este solubilă în soluţie de cianură de potasiu, de sulfocianură de potasiu, de tiosulfat de disodiu, de amoniac, formînd combinaţii complexe. De exemplu, cu soluţie de cianură de potasiu formează complexul dicianoargintat de potasiu $K\left[Ag(CN)_2\right]$:

$$AgCl + 2\ (K^+ + CN^-) = K\left[Ag(CN)_2\right] + (K^+ + Cl^-)$$

-Iodura de potasiu adăugată soluţiei amoniacale duce la formarea unui precipitat de iodură de argint de culoare gălbuie:

$$(\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^-) + (K^+ + I^-) = AgI + (K^+ + Cl^-) + 2\ NH_3$$

Precipitatul este insolubil în apă, solubil în cianuri alcaline şi în tiosulfat de disodiu.

Identificarea cationului mercur (Hg_2^{2+})

Dacă la adăugarea soluţiei de amoniac (hidroxidului de amoniu), precipitatul (4) rămas pe filtru s-a colorat în negru, înseamnă că prezenţa ionului Hg_2^{2+} este sigură. Are loc reacţia:

$$Hg_2Cl_2 + 2\ NH_3 = NH_2HgCl + Hg + (NH_4^+ + Cl^-)$$
albă negru

Prezenţa mercurului se poate confirma dizolvînd precipitatul de clorură amidomercurică (6) în apă regală, şi evaporînd la sec, pentru îndepărtarea excesului de apă regală. Soluţia rezultată în urma dizolvării cu apă distilată, se tratează cu clorură stanoasă cu care formează un precipitat de culoare albă de Hg_2Cl_2. Reducerea poate avea loc pînă la mercur metalic negru.

$$2\ HgNH_2Cl + 5(H^+ + Cl^-) + 2(H^+ + NO_3^-) =$$
$$= 2([HgCl_4]^{2-} + 2H^+) + 2\ NO + N_2 + 4\ H_2O$$
$$3\ Hg + 6(H^+ + Cl^-) + 2(H^+ + NO_3^-) = 3\ HgCl_2 + 2NO + 4H_2O$$
$$2([HgCl_4]^{2-} + 2H^+) + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = Hg_2Cl_2 +$$
$$+ ([SnCl_6]^{2-} + 2H^+) + 2(H^+ + Cl^-)$$
$$Hg_2Cl_2 + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = Hg + (Sn^{4+} + 4\ Cl^-)$$

- Azotitul de sodiu, $NaNO_2$, permite identificarea ionilor de Hg_2^{2+} în prezenţa tuturor celorlalţi cationi. Această reacţie se bazează pe reacţia de dismutaţie dată numai de ionii Hg_2^{2+} :

$$(Hg_2^{2+} + 2\ NO_2^-) \longrightarrow Hg + (Hg^{2+} + 2\ NO_2^-)$$

Reacţia se poate accelera catalitic prin prezenţa ionilor de argint. Se procedează astfel: pe o fîşie de hîrtie de filtru se pune o picătură mică dintr-o soluţie saturată de azotit de sodiu, iar în centrul petei umede care se formează se pune o picătură din soluţia de cercetat ce conţine ioni de Hg_2^{2+} şi apoi, deasupra, iarăşi o picătură de azotit alcalin. Apare o pată cenuşie pînă la negru funcţie de concentraţia mercurului în probă. Această pată este de mercur metalic redus. Sensibilitatea reacţiei este de 0,2 γ mercur într-o picătură.

SEPARAREA SI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA HIDROGENULUI SULFURAT (GRUPA a II-a)

Din grupa hidrogenului sulfurat face parte următorii cationi: Cu^{+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Au^{+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Tl^{+}, Ge^{4+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Pt^{4+}, Ir^{4+}, Os^{4+}, etc.

După cum se vede, cationii respectivi prezintă stări de oxidare diferite. Ionii în stare de oxidare superioară pot forma anioni. Proprietatea comună a tuturor cationilor acestei grupe este aceea de a forma cu anionul S^{2-}, la un pH $\cong$ 0,5 sulfuri colorate, greu solubile în mediu acid,

$$Me^{2+} + S^{2-} = MeS$$

$$2\ Me^{3+} + 3\ S^{2-} = Me_2S_3$$

spre deosebire de cationii grupei sulfurii de amoniu, ale căror sulfuri nu se pot precipita în mediu acid.

Cationii grupei hidrogenului sulfurat precipită ca sulfuri insolubile cu hidrogenul sulfurat, în soluţie acidă (HCl 0,3 moli/l, pH = 0,5). Sulfurile de arsen, stibiu şi staniu sînt solubile în polisulfură de amoniu, formînd sulfosărurile respective. Pentru acest motiv elementele arsen, stibiu şi staniu formează subgrupa elementelor care pot forma sulfoacizi, numită subgrupa sulfoacizilor. Aceste sulfuri, avînd caracter acid, se dizolvă şi în hidroxizi alcalini. Deci, după proprietăţile lor fundamentale respectiv analitice, aceşti cationi se împart în două subgrupe: <u>sulfobaze</u> (Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}) şi <u>sulfoacizi</u> (As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}).

<u>Sulfobazele</u> formează sulfuri cu caracter bazic, insolubile în mediu alcalin şi în polisulfură de amoniu, iar <u>sulfoacizii</u> formează sulfuri cu caracter de sulfoanhidride, solubile

în mediu bazic şi în polisulfură de amoniu.

Celelalte elemente din grupă, ale căror sulfuri nu sîn solubile în polisulfură de amoniu, formează subgrupa sulfobazelor, adică sulfuri cu caracter numai bazic (Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}).

Plumbul se mai găseşte şi în această grupă, deoarece diclorura de plumb nu precipită total cu acidul clorhidric, fiind parţial solubilă în apă (1 g la 100 ml).

Precipitarea cationilor acestei grupe cu hidrogen sulfurat gazos, se face în mediu acid, la cald. Acidularea filtratului rezultat în urma separării cationilor grupei acidului clorhidric sau în absenţa cationilor acestei grupe a soluţiei iniţiale, se face cu HCl 2n care se adaugă picătură cu picătură, sub agitare continuă, pînă la realizarea unui pH $\cong$ 0,5. Soluţia acidulată se încălzeşte la 60-70°C (nu se fierbe), încălzirea favorizînd precipitarea arsenului (V) din arseniaţi şi aglomerarea precipitatelor tuturor sulfurilor.

Crearea mediului acid are drept scop separarea cationilor grupei hidrogenului sulfurat (II-a) de cationii grupei sulfurii de amoniu (a III-a), pe baza diferenţei produselor de solubilitate a sulfurilor lor, favorizînd totodată şi precipitarea arsenului, stibiului, staniului, proveniţi din anionii lor, formarea cationilor respectivi care, cu H_2S, respectiv cu anionul S^{2-}, precipită sub formă de sulfuri. Apoi în soluţie, se barbotează H_2S gazos, pînă ce lichidul de deasupra precipitatului devine limpede. Curentul de gaz se reglează astfel încît să corespundă consumului şi dizolvării hidrogenului sulfurat şi numai foarte puţin să iasă afară.

Se întrerupe legătura cu aparatul Kipp, se agită soluția și apoi se lasă în repaus cîteva minute (pentru a se termina reacția de precipitare).

Se diluează cu un volum egal de apă, se încălzește la 60-70°C și apoi se saturează din nou, în aceleași condiții, cu hidrogen sulfurat. Se recurge la barbotarea hidrogenului sulfurat un timp mai îndelungat pentru a se crea concentrația de H_2S necesară precipitării sulfurilor : HgS, PbS, CuS, Cu_2S, CdS, As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, Bi_2S_3, SnS, SnS_2. Apoi soluția se diluează cu apă pentru a evita o precipitare incompletă din cauza aciditățiii prea mari.

In prezența oxidanților, la precipitarea cationilor cu H_2S, poate precipita și sulful din hidrogenul sulfurat, producîndu-se în unele cazuri și o schimbare de culoare a soluției. De exemplu, trecerea culorii de la portocaliu la verde indică reacția $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$; trecerea de la violet la incolor se datorește reacției de reducere $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$, de la galben la incolor se datorește reacției $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$ etc.

Se verifică dacă precipitatul conține sulf filtrînd soluția cînd, datorită prezenței sulfului, filtratul are un timp aspect lăptos, sau uscînd precipitatul și încercînd solubilitatea lui în CS_2, care dizolvă numai sulful.

Cînd sînt prezenți cationii Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, precipitatul(2)obținut sub acțiunea hidrogenului sulfurat este format din următoarele sulfuri indicate în tabela nr. 13 .

Tabela nr.13

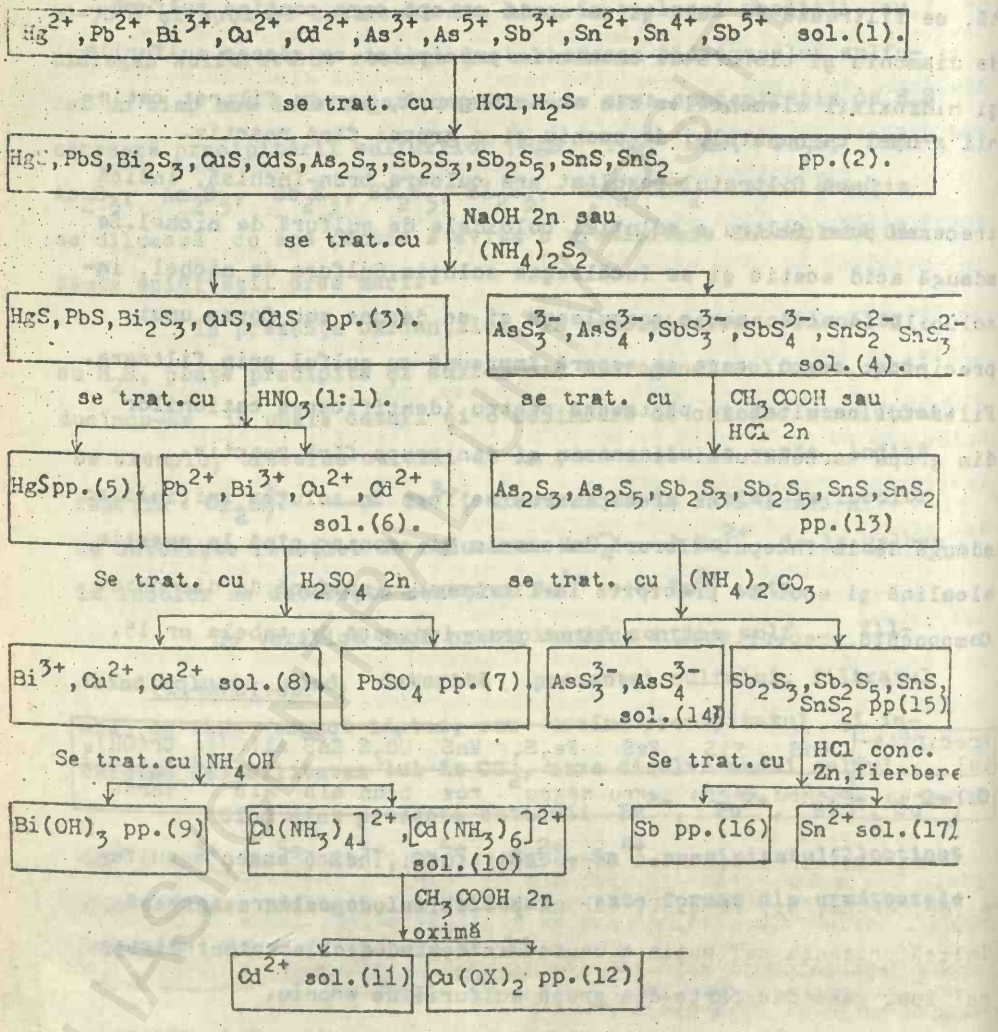
Sulfura	Culoarea	Sulfura	Culoarea
HgS	neagră	As_2S_3	galbenă
PbS	neagră	As_2S_5	galbenă
Bi_2S_3	brună	Sb_2S_3	portocalie
CuS	neagră	Sb_2S_5	portocalie
CdS	galbenă	SnS	brună
		SnS_2	galbenă

Cu o mică porţiune din precipitatul (2) obţinut se încearcă solubilitatea sulfurilor în NaOH 2n. Dacă precipitatul se dizolvă, înseamnă că el a fost format numai din sulfoacizi. Dacă mai rămîne un rest, respectiv precipitat de sulfobaze, soluţia se filtrează şi se acidulează cu cîteva picături de acid clorhidric. Apariţia unui precipitat indică prezenţa sulfoacizilor.In consecinţă se procedează la fel cu tot precipitatul.(Tabela nr.14).

In acest caz precipitatul de sulfuri (2) se aduce într-o capsulă de porţelan cu soluţie de NaOH 2n, se agită cu o baghetă şi se încălzeşte slab.După cîteva minute se separă prin filtrare precipitatul format din sulfobaze (3), de soluţia (4) în care au trecut sulfoacizii. Cu fiecare din cele două porţiuni se lucrează separat pentru identificarea cationilor prezenţi. Datorită unui exces de sulf prezent, se poate forma sulfura de disodiu, care dizolvă o parte din sulfura de mercur (II), cu formarea anionului $[HgS_2]^{2-}$. Dacă se adaugă puţină clorură de amoniu la soluţia de sulfosăruri, sulfura de mercur (II) reprecipită.Se mai poate întîmpla ca nu toată sulfura de staniu (II) să se dizolve în hidroxid de sodiu.

Tabela nr.14

Schema de separare a cationilor din grupa hidrogenului sulfurat.



In locul hidroxidului de sodiu se poate întrebuința disulfura de diamoniu $(NH_4)_2S_2$ pentru separarea sulfobazelor de sulfoacizi.

Din precipitatul (3) se separă și se identifică cationii din subgrupa sulfobazelor, iar din soluție (4) se separă și se identifică cationii din subgrupa sulfoacizilor.

Separarea și identificarea cationului mercur(Hg^{2+})

Precipitalul (3) se aduce într-o capsulă de porțelan acoperindu-l cu un amestec din părți egale de HNO_3 concentrat și apă (1:1) . Se încălzește slab și se filtrează la cald. Precipitatul (5) de HgS, insolubil în HNO_3 (1:1), se dizolvă într-o capsulă de porțelan cu cîteva picături de apă regală, sau cu cîteva picături de HCl diluat și perhidrol. In primul caz se evaporă la uscare (sicitate) și apoi reziduul se dizolvă în puțină apă, iar în cel de al doilea caz se încălzește pentru îndepărtarea perhidrolului. In soluția obținută se identifică ionul Hg^{2+} prin reacția cu clorură de staniu (II), prin reducere cu unele metale, sau prin reacția cu iodură de potasiu.

- Reacția cu $SnCl_2$. Clorura de Sn(II) reduce ionul Hg^{2+} conform reacțiilor:

$$HgCl_2 + (Sn^{2+} + 2\ Cl^-) = Hg_2Cl_2 + (Sn^{4+} + 4\ Cl^-)$$

$$Hg_2Cl_2 + (Sn^{2+} + 2Cl^-) = 2\ Hg + (Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

Se procedează astfel: o cantitate (1 ml) de soluție se acidulează cu acid clorhidric și se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de $SnCl_2$. Se formează un precipitat alb de clorură de mercur (I), Hg_2Cl_2, care se reduce mai departe la mercur elementar, negru.

- Reacția de reducere cu unele metale (Cu, Zn, Fe etc.)

duce la separarea mercurului sub forma unui precipitat cenuşiu. De exemplu:

$$Hg^{2+} + Cu \longrightarrow Hg + Cu^{2+}$$

In acest caz, în soluţia acidulată cu acid clorhidric se introduce o lamă de cupru; aceasta se acoperă cu o pătură cenuşie metalică de mercur.

- Iodura de potasiu, adăugată în cantitate mică la soluţia ce conţine ioni de mercur (II), formează cu ionii Hg^{2+} un precipitat de diiodură de mercur la început galben, care trece repede în roşu, mai ales prin agitare.

$$(Hg^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + I^-) = HgI_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

Atît precipitatul galben nestabil, cît şi cel roşu stabil la temperatură obişnuită, corespund formulei HgI_2, fiind două modificaţii ale acesteia. In exces de reactiv precipitatul este solubil, cu formarea anionului complex tetraiodomercuric:

$$HgI_2 + 2(K^+ + I^-) = (2\,K^+ + [HgI_4]^{2-})$$

Soluţia apoasă de tetraiodomercuriat de dipotasiu, alcalinizată cu KOH, numită reactiv Nessler, se foloseşte la identificarea ionului NH_4^+ şi a amoniacului, chiar dacă se găsesc în cantităţi mici.

Separarea şi identificarea cationului plumb (Pb^{2+})

Soluţia (6) care conţine ionii Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} sub formă de azotaţi se concentrează la volum mic. După răcire se adaugă un volum egal de alcool etilic pentru micşorarea solubilităţii sulfatului de plumb (ce se va forma) şi se tratează cu acid sulfuric diluat. Formarea unui precipitat alb (7) microcristalin de sulfat de plumb indică prezenţa plumbului.

$$(Pb^{2+} + 2\,NO_3^-) + (2\,H^+ + SO_4^{2-}) = PbSO_4 + 2(H^+ + NO_3^-)$$

Separarea şi identificarea cationului de bismut (Bi^{3+})

Filtratul (8) obţinut după separarea sulfatului de plumb care conţine sulfaţi solubili de bismut, cupru şi cadmiu, se tratează cu amoniac pînă la reacţie alcalină. În prezenţa ionului Bi^{3+} se formează un precipitat alb de hidroxid de bismut $Bi(OH)_3$ (9) care se filtrează şi se spală cu apă amoniacală. Precipitatul se dizolvă într-o capsulă de porţelan în HCl 2n, iar în soluţia obţinută se pune în evidenţă ionul Bi^{3+} prin reacţia de reducere la bismut metalic (negru) cu zinc metalic:

$$2(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3\ Zn = 2\ Bi + 3(Zn^{2+} + 2\ Cl^-)$$

sau prin alte reacţii caracteristice.

- Hidrogenul sulfurat (H_2S) formează ca produs principal al reacţiei un precipitat brun de Bi_2S_3:

$$2(Bi^{3+} + 3X^-) + 3(2H^+ + S^{2-}) = Bi_2S_3 + 6\ (H^+ + X^-)$$

- Hidroxizii alcalini (NaOH, KOH) formează un precipitat de hidroxid de bismut $Bi(OH)_3$, alb, gelatinos:

$$(Bi^{3+} + 3\ X^-) + 3\ (Na^+ + OH^-) = Bi(OH)_3 + 3\ (Na^+ + X^-)$$

- Iodura de potasiu (KI) formează un precipitat negru de BiI_3, ca produs principal al reacţiei:

$$(Bi^{3+} + 3X^-) + 3\ (K^+ + I^-) = BiI_3 + 3\ (K^+ + X^-)$$

care se dizolvă în exces de reactiv, formînd o soluţie galbenă pînă la portocaliu, datorată complexului $K[BiI_4]$ format:

$$BiI_3 + (K^+ + I^-) = (K^+ + [BiI_4]^-)$$

- Tetrahidroxostanitul de dipotasiu ($K_2[Sn(OH)_4]$) în mediu alcalin, reduce ionul de bismut la bismut metalic negru, în timp ce stanitul se oxidează la stanat.

Se procedează în modul următor: cîteva picături dintr-o soluţie de $SnCl_2$ proaspăt preparată se tratează cu soluţie de KOH pînă ce precipitatul de $Sn(OH)_2$ format la început se dizolvă, trecînd în $K_2[Sn(OH)_4]$. Au loc reacţiile:

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + 2(K^+ + OH^-) = Sn(OH)_2 + 2(K^+ + Cl^-)$$

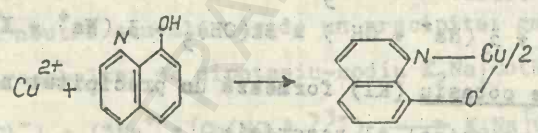
$$Sn(OH)_2 + 2(K^+ + OH^-) = (2K^+ + [Sn(OH)_4]^{2-})$$

$$2(Bi^{3+} + 3Cl^-) + 3(2K^+ + [Sn(OH)_4]^{2-}) + 6(K^+ + OH^-) =$$

$$= 2Bi + 3(2K^+ + [Sn(OH)_6]^{2-}) + 6(K^+ + Cl^-)$$

Separarea şi identificarea cationului cupru (Cu^{2+})

Soluţia (10) obţinută după filtrarea hidroxidului de bismut, care conţine ionii de Cu^{2+} şi Cd^{2+} sub forma unor combinaţii complexe solubile $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ colorat albastru intens şi $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$, se tratează cu acid acetic şi oxină (8-hidroxichinolină). Ionul Cu^{2+} precipită sub formă de oxinat de cupru (precipitat galben-verzui) şi se separă prin filtrare.



Culoarea albastră-azurie a soluţiei amoniacale înaintea precipitării cu oxină, precum şi obţinerea precipitatului galben-verzui de oxinat, sînt considerate probe sigure pentru prezenţa ionilor de cupru în amestec.

-Hidrogenul sulfurat(H_2S) formează cu ionul Cu^{2+} în soluţie un precipitat negru de sulfură de cupru (II), CuS, solubil în acid azotic diluat, la cald.

$$(Cu^{2+} + 2X^-) + (2H^+ + S^{2-}) = CuS + 2\,(H^+ + X^-)$$

-Hidroxizii alcalini (NaOH, KOH) formează la rece, un precipitat verde-albăstrui de hidroxid de cupru (II), $Cu(OH)_2$:

$$(Cu^{2+} + 2X^-) + 2\,(Na^+ + OH^-) = Cu(OH)_2 + 2(Na^+ + X^-)$$

care, prin fierberea soluţiei în care se află, se deshidratează transformîndu-se în oxid de cupru (II), CuO, negru:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$$

$Cu(OH)_2$ este solubil în exces de hidroxizi alcalini, rezultînd complexul tetrahidroxocuprat de disodiu $Na_2[Cu(OH)_4]$:

$$Cu(OH)_2 + 2\,(Na^+ + OH^-) = (2\,Na^+ + [Cu(OH)_4]^{2-}$$

respectiv de dipotasiu.

Hidroxidul de cupru (II) se dizolvă de asemenea şi în NH_3 în soluţie rezultînd complexul dihidroxid de tetraamminocupru $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$:

$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_3 = ([Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-)$$

care se utilizează sub denumirea de reactiv Schweitzer, folosit la dizolvarea celulozei.

Reacţie în picături

Reacţia cu piridina C_6H_5N(G.Spacu). La o picătură din soluţia conţinînd ionul Cu^{2+} se adaugă o picătură dintr-o soluţie 10 % de piridină în apă, apoi o picătură dintr-o soluţie 5 % sulfocianură (tiocianat) alcalină. Apare un precipitat de culoare verde deschisă ca mazărea de sulfocianură-dipiridinocuprică $[CuPy_2(SCN)_2]$ (piridina se notează prescurtat cu simbolul Py).

$$Cu^{2+} + 2\,Py + 2\,(K^+ + SCN^-) = 2\,K^+ + [Cu\,Py_2\,(SCN)_2]$$

Reacţia este specifică şi foarte sensibilă. Se pot identifica 0,03 γ cupru într-o picătură.

Identificarea cationului cadmiu (Cd^{2+})

În soluţia (11) rămasă în urma filtrării oxinatului de cupru, se identifică ionul Cd^{2+} prin precipitare cu hidrogen sulfurat, sau cu ditizonă.

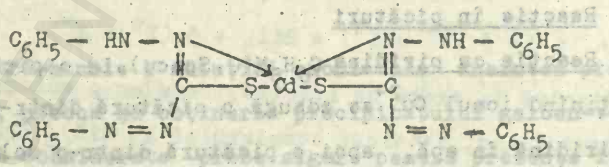
- Hidrogenul sulfurat precipită din soluţii puternic acide sulfura de cadmiu, de culoare galbenă(deschis):

$$(Cd^{2+} + SO_4^{2-}) + (2\,H^+ + S^{2-}) = CdS + (2\,H^+ + SO_4^{2-})$$

Spre deosebire de sulfurile celorlalţi cationi ai grupei hidrogenului sulfurat, sulfura de cadmiu se dizolvă într-o soluţie saturată de clorură de sodiu sau potasiu.

$$CdS + 4(Na^+ + Cl^-) = (2\,Na^+ + [CdCl_4]^{2-}) + (2Na^+ + S^{2-})$$

-Soluţia de ditizonă în cloroform sau în tetraclorură de carbon,de culoare verde în prezenţa ionilor de cadmiu devine roşie-fragă datorită formării ditizonatului de cadmiu :



Separarea şi identificarea arsenului

Soluţia (4) în care au trecut sulfurile de arsen,stibiu şi staniu la tratarea precipitatului (2) cu soluţie de NaOH 2n formînd sulfosărurile solubile de sodiu,se acidulează cu acid acetic sau acid clorhidric diluat şi se agită bine pentru a se favoriza aglomerarea precipitatului (13) de sulfuri : As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_5, SnS, SnS_2.

. Precipitatul (13) se tratează cu o soluţie proaspătă, concentrată, de carbonat de diamoniu şi se agită puternic cîteva minute, încălzind la flacără mică, cînd As_2S_3 şi As_2S_5 trec din nou în soluţie (14) formînd sulfoarseniatul de amoniu, oxi- şi tia-arseniţi şi arseniaţi de amoniu $(NH_4)_3AsS_4$, adică ionul $[AsS_4]^{3-}$, în timp ce stibiul şi staniul rămîn sub formă de sulfuri insolubile, ce se separă prin filtrare (precipitatul (15).

Reacţiile la dizolvare sînt următoarele:

$$As_2S_3 + 3\,(2\,NH_4^+ + CO_3^{2-}) = (3\,NH_4^+ + AsS_3^{3-}) + (3\,NH_4^+ + AsO_3^{3-}) + 3\,CO_2$$

$$As_2S_5 + 3\,(2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = (3NH_4^+ + AsS_4^{3-}) + (3NH_4^+ + AsO_3^{3-}) + S + 3\,CO_2$$

La soluţia (14) se adaugă cîteva picături de acid acetic sau acid clorhidric diluat. Apariţia precipitatului galben de As_2S_3 şi As_2S_5 indică prezenţa arsenului în amestec. Precipitatul se poate dizolva în acid clorhidric concentrat la care se adaugă cîteva picături de acid azotic concentrat, iar cu soluţia obţinută se pot face reacţii specifice pentru ionul As^{3+} şi As^{5+}.

- <u>Clorura de Sn (II)</u> reduce la cald ionul As^{3+} la arsen metalic brun (reacţia Bettendorf.).

$$2(As^{3+} + 3Cl^-) + 3(Sn^{2+} + 2Cl^-) = 2As + 3(Sn^{4+} + 4Cl^-)$$

Reacţia are loc şi cu arsenul pentavalent.

-Mixtura magneziană formează un precipitat alb, cristalin de arseniat de magneziu şi amoniu.

$$(2Na^+ + HAsO_4^{2-}) + (Mg^{2+} + 2Cl^-) + (NH_4^+ + OH^-) =$$
$$= MgNH_4AsO_4 + 2(Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

-Molibdatul de amoniu, $(NH_4)_2MoO_4$, cu o soluţie de arseniat puternic acidulată cu acid azotic, produce la fierbere cu ionul AsO_4^{3-} un precipitat cristalin, galben, de arsenomolibdat de diamoniu, insolubil în acid azotic concentrat, uşor solubil în hidroxizi alcalini şi în amoniac.

$$(3H^+ + AsO_4^{3-}) + 12\,(2NH_4^+ + MoO_4^{2-}) + 21\,(H^+ + NO_3^-) =$$
$$= (NH_4)_2AsO_4.12\,MoO_3 + 21\,(NH_4^+ + NO_3^-) + 12\,H_2O$$

Separarea şi identificarea stibiului

Precipitatul (15) ce conţine sulfurile de stibiu şi staniu se aduce într-o capsulă de porţelan şi se dizolvă prin fierbere cu acid clorhidric concentrat. Au loc reacţiile:

$$Sb_2S_3 + 12(H^+ + Cl^-) = 2(3H^+ + [SbCl_6]^{3-}) + 3(2H^+ + S^{2-})$$

$$Sb_2S_5 + 12(H^+ + Cl^-) = 2(H^+ + [SbCl_6]^-) + 5(2H^+ + S^{2-})$$

$$SnS + 4(H^+ + Cl^-) = (2H^+ + [SnCl_4]^{2-}) + (2H^+ + S^{2-})$$

$$SnS_2 + 6(H^+ + Cl^-) = (2H^+ + [SnCl_6]^{2-}) + 2(2H^+ + S^{2-})$$

La soluţia obţinută se adaugă o granulă de zinc metalic (sau Mg, Fe, Al) şi se încălzeşte la fierbere; ionul Sb^{5+} este redus la stibiu metalic, ce se separă sub formă de precipitat negru (16), conform reacţiei:

$$2\,(H^+ + [SbCl_6]^-) + 5\,Zn = 2\,Sb + 5\,(Zn^{2+} + 2\,Cl^-) + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

Precipitatul de stibiu metalic (16) separat prin filtrare se dizolvă în puţină apă regală, se evaporă la sec, se reia

cu acid clorhidric şi puţină apă, iar în soluţia obţinută se face reacţia de identificare a ionului Sb^{3+} cu hidrogen sulfurat.

-Hidrogenul sulfurat precipită sulfura de stibiu (III), Sb_2S_3 roşie portocalie, conform reacţiei:

$$2(Sb^{3+} + 3Cl^-) + 3\,(2H^+ + S^{2-}) = Sb_2S_3 + 6\,(H^+ + Cl^-)$$

Identificarea staniului

Din soluţia (17), ionul Sn^{2+} se poate identifica cu clorură de mercur (II).

- Clorura de mercur (II) este redusă de ionul Sn^{2+} la mercur metalic negru, conform reacţiilor:

$$2(Hg^{2+} + 2\,Cl^-) + (Sn^{2+} + 2\,Cl^-) = Hg_2Cl_2 + (Sn^{4+} + 4\,Cl^-)$$

$$(Sn^{2+} + 2Cl^-) + Hg_2Cl_2 = (Sn^{4+} + 4Cl^-) + 2Hg$$

-Hidrogenul sulfurat, H_2S, formează cu ionii Sn^{2+} în mediu slab acid, un precipitat brun de sulfură de staniu (II) solubilă în acid clorhidric concentrat şi în polisulfură de amoniu. In aceasta din urmă se solubilizează cu oxidarea Sn^{2+} la Sn^{4+}. Au loc reacţiile:

$$Sn^{2+} + (2\,H^+ + S^{2-}) = SnS + 2\,H^+$$

$$SnS + 2\,(H^+ + Cl^-) = (Sn^{2+} + 2\,Cl^-) + (2\,H^+ + S^{2-})$$

$$SnS + (2\,NH_4^+ + S_2^{2-}) = (2\,NH_4^+ + SnS_3^{2-})$$

Hidroxizii alcalini KOH, NaOH, precipită Sn^{2+} sub formă de hidroxid de staniu (II) alb-gelatinos, solubil în exces de reactiv, cu formare de $K_2[Sn(OH)_4]$, care este de asemenea solubil şi în acid, avînd caracter amfoter.

$$Sn^{2+} + 2\,(K^+ + OH^-) = Sn(OH)_2 + 2\,K^+$$

$$Sn(OH)_2 + 2\,(K^+ + OH^-) = 2\,K^+ + [Sn(OH)_4]^{2-}$$

SEPARAREA SI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA SULFURII DE AMONIU (GRUPA a III-a)

Din grupa sulfurii de amoniu fac parte cationii: Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, UO_2^{2+}, ionii lantanidelor M^{3+}, ionii actinidelor M^{4+} şi ionii TaO_2^+, NbO_2^+. Aceşti ioni precipită cu ionul S^{2-} în mediu alcalin sub formă de sulfuri, sau ca produşi de hidroliză (hidroxizi) greu solubili, ceea ce permite separarea cationilor respectivi de cationii celorlalte grupe analitice. Majoritatea elementelor prezintă stări de oxidare diferite, iar unele din ele formează radicali acizi electronegativi, care au de asemenea stări de oxidare diferite.

Proprietatea de a precipita sub formă de sulfuri sau hidroxizi sub acţiunea sulfurii de diamoniu, $(NH_4)_2S$ se datoreşte structurii electronice a cationilor respectivi. Al^{3+} şi Cr^{3+}, cu stratul electronic de 2 şi 8 electroni complet, precipită sub formă de hidroxizi, iar cationii care au stratul de 2 şi 18 electroni incomplet ca Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, precum şi Zn^{2+} care are stratul de 18 electroni complet, precipită sub formă de sulfuri. Sulfurile acestor elemente sînt foarte solubile în acizi minerali diluaţi şi acid acetic, cu excepţia sulfurii de zinc.

Precipitarea cationilor din această grupă sub acţiunea ionului S^{2-} se realizează la un pH≈9, spre deosebire de cationii grupei hidrogenului sulfurat care precipită într-un mediu puternic acid.

Modul de lucru.

Precipitarea cu sulfură de diamoniu se realizează în felul următor: se încălzeşte soluţia obţinută după separarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat şi se adaugă amoniac pînă la reacţie alcalină (turnesol). Apoi se adaugă sub agitare sulfură de

diamoniu proaspăt preparată pînă cînd ,la o nouă adăugare de reactiv, nu mai precipită.Se încearcă dacă precipitarea este completă adăugînd la primele porţiuni de filtrat cîteva picături de sulfură de diamoniu.După ce s-a constatat că precipitarea este completă, se filtrează la cald şi se spală cu apă care conţine sulfură de diamoniu şi clorură de amoniu.In precipitat se găsesc sulfurile şi hidroxizii elementelor din această grupă, iar în filtrat cationii grupei carbonatului de amoniu şi a grupei fără reactiv.

Dacă filtratul rezultat are culoare brun-închisă, indică trecerea prin filtru a soluţiei coloidale de sulfură de nichel.Se adaugă acid acetic şi se încălzeşte soluţia.Sulfura de nichel, insolubilă în acid acetic,coagulează şi se depune sub forma unui precipitat negru, care se separă împreună cu sulful prin filtrare. Filtratul rezultat se păstrează pentru identificarea cationilor din grupa carbonatului de amoniu şi din grupa fără reactiv.

In cazul cînd precipitarea se face în soluţia iniţială,se adaugă de la început clorură de amoniu şi amoniac pînă la reacţie alcalină şi apoi se precipită la fierbere cu sulfură de diamoniu. Componenţa precipitatului obţinut este indicată în tabela nr.15.

Tabela nr.15

Precipitatul	CoS	NiS	FeS	Fe_2S_3	MnS	UO_2S	ZnS	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$
Culoarea	negru	negru	negru	negru	roz	brun	alb	alb	verde

Culoarea deschisă a precipitatului indică absenţa sulfurilor de: Co, Ni, Fe şi U, iar un precipitat de culoare închisă indică prezenţa cel puţin a unuia din restul de elemente indicate mai sus, care fac parte din grupa sulfurii de amoniu.

Precipitarea în această grupă este împedicată de prezenţa

acidului fosforic şi a acizilor organici.

Fosfaţii cationilor din grupa carbonatului de amoniu precipită la pH ≥6, iar separarea cationilor grupei sulfurii de amoniu se produce în mod satisfăcător la pH≈8...9.De aceea, înainte de a trece la separarea grupei sulfurii de amoniu de grupa carbonatului de amoniu, trebuie verificat dacă soluţia conţine ioni PO_4^{3-} prin reacţia cu molibdatul de diamoniu $(NH_4)_2MoO_4$ în mediu de acid azotic; dacă reacţia este pozitivă aceştia trebuie îndepărtaţi.

Prezenţa ionului PO_4^{3-} se verifică astfel: se iau într-o eprubetă cîţiva ml dintr-o soluţie saturată de $(NH_4)_2MoO_4$,se adaugă HNO_3 concentrat pînă la dizolvarea completă a precipitatului alb de acid molibdenic care apare iniţial, se adaugă o cantitate mică din soluţia de analizat şi se încălzeşte.Prezenţa ionilor PO_4^{3-} duce la formarea unui precipitat galben de sare de amoniu a heteropoliacidului fosfo-molibdenic conform reacţiei :

$$PO_4^{3-} + 12(2NH_4^+ + MoO_4^{2-}) + 24H^+ = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4^+ + 10H_2O$$

Indepărtarea anionului PO_4^{3-} se poate realiza prin reacţia cu azotat de bismut $Bi(NO_3)_3$ astfel : după îndepărtarea hidrogenului sulfurat şi a acidului clorhidric prin evaporări la sec cu HNO_3, reziduul se reia cu o soluţie de HNO_3 0,1n, apoi se tratează cu soluţie concentrată de amoniac în picături pînă la apariţia unui precipitat.Soluţia se limpezeşte prin adăugare de acid azotic concentrat(1-2 picături).După limpezire, se tratează cu o soluţie de $Bi(NO_3)_3$ 10%.Apare un precipitat de $BiPO_4$.Se controlează dacă precipitarea este totală,se centrifughează.Soluţia rezultată se tratează cu hidrogen sulfurat pentru îndepărtarea Bi^{3+}.Sulfura de bismut care se formează se separă.Lichidul limpede obţinut se

analizează mai departe pentru identificarea ionilor din grupa sulfurii de amoniu.

De asemenea şi acizii organici pot precipita cu elementel din grupa carbonatului de amoniu sărurile respective şi în consecinţă cationii respectivi nu vor mai precipita cu reactivul de grupă.De exemplu, acizii citric, tartric, salicilic etc.,formează chelaţi incolori cu Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}.

Acizii organici pot fi puşi în evidenţă printr-o reacţie preliminară, respectiv prin încălzirea (calcinarea) unei cantităţi mici dintr-o probă într-un tub închis.Obţinerea unui reziduu negru care arde în prezenţa unui cristal de azotat de potasiu indică prezenţa substanţelor organice.

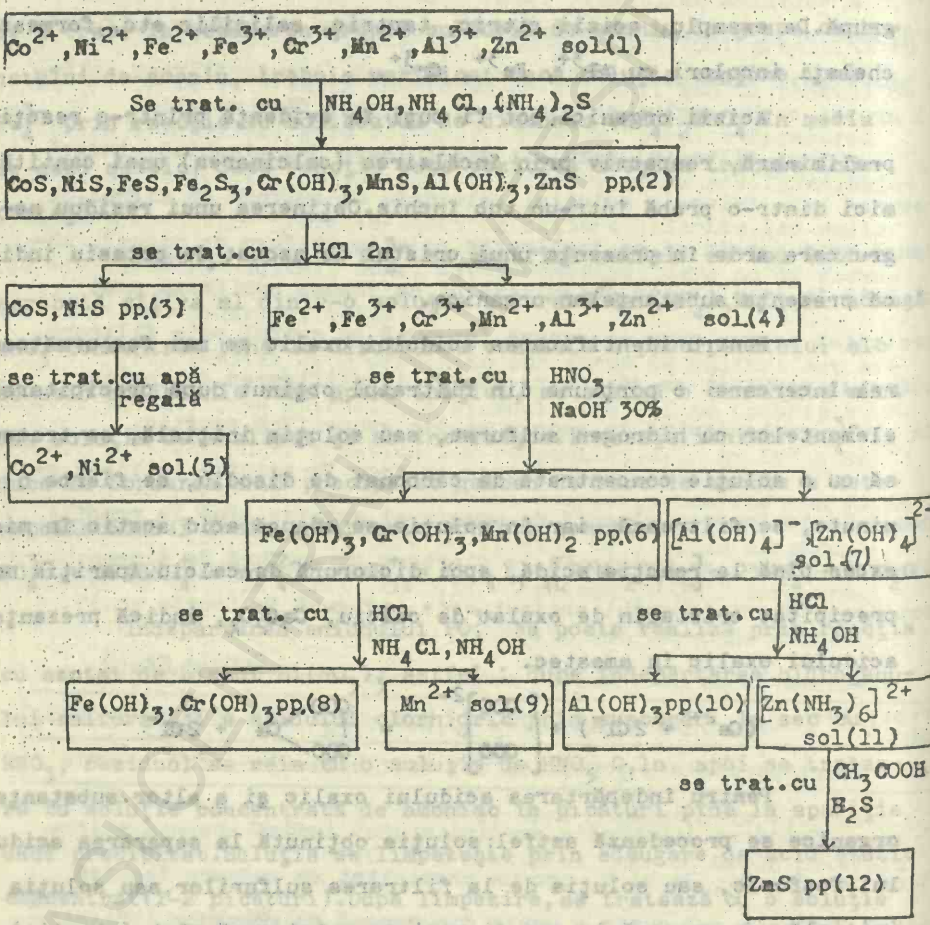
Pentru identificarea acidului oxalic se mai face următoarea încercare: o porţiune din filtratul obţinut după precipitarea elementelor cu hidrogen sulfurat, sau soluţia iniţială, se tratează cu o soluţie concentrată de carbonat de disodiu, se fierbe 5 minute, se filtrează, iar în soluţie se adaugă acid acetic în mic exces pînă la reacţie acidă, apoi diclorură de calciu.Apariţia unui precipitat cristalin de oxalat de calciu, CaC_2O_4, indică prezenţa acidului oxalic în amestec.

$$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + \begin{bmatrix} COO \\ | \\ COO \end{bmatrix}^{2-} = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ca + 2Cl^-$$

Pentru îndepărtarea acidului oxalic şi a altor substanţe organice se procedează astfel: soluţia obţinută la separarea acidului fosforic, sau soluţia de la filtrarea sulfurilor,sau soluţia iniţială, se evaporă la sec şi apoi se calcinează slab (atenţie), se reia cu acid clorhidric la cald, se filtrează cărbunele nears, iar soluţia se foloseşte pentru continuarea analizei,respectiv pentru identificarea elementelor din grupa sulfurii de amoniu.

Tabela nr.16

Schema de separare a cationilor din grupa sulfurii de amoniu.



Separarea şi solubilizarea sulfurilor de cobalt şi nichel

Precipitatul (2) (vezi tabela nr.16) în care se găsesc sulfurile şi hidroxizii elementelor din grupa sulfurii de amoniu, se spală cu apă distilată, se adaugă HCl 2n la rece pînă nu se mai degajă H_2S. Se filtrează, rămîn pe filtru sulfurile de cobalt şi nichel insolubile în HCl 2n, iar în soluţia (4) trec restul cationilor sub formă de cloruri.

Precipitatul (3) în care se găsesc sulfurile de nichel şi cobalt se dizolvă la cald în apă regală sau în HCl 2n şi perhidrol. Este de preferat ultima metodă, întrucît se evită degajarea de vapori toxici în laborator. Are loc reacţia:

$$MS + 2(H^+ + Cl^-) + (2H^+ + O_2^{2-}) = (M^{2+} + 2Cl^-) + S\downarrow + 2H_2O$$

în care $M^{2+} = Co^{2+}$ sau Ni^{2+}. Soluţia obţinută (5) poate fi folosită pentru identificarea celor doi cationi, unul în prezenţa celuilalt prin reacţiile lor caracteristice.

Identificarea cationului cobalt (Co^{2+})

-Tiocianatul (rodanura) de amoniu, NH_4SCN, cu o porţiune din soluţia (5), formează combinaţia complexă $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$, numită tetrasulfocianocobaltat (II) de diamoniu, de culoare albastră (reacţia Vogel):

$$(Co^{2+} + 2X^-) + 4(NH_4^+ + SCN^-) = (2NH_4^+ + [Co(SCN)_4]^{2-}) + 2(NH_4 + X^-)$$

Prin adăugare de apă (prin diluare), culoarea albastră dispare şi reapare culoarea roz a ionului Co^{2+}.

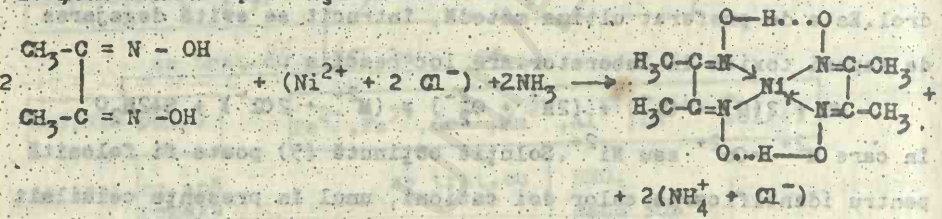
Dacă însă, în soluţia albastră se adaugă acetonă, $CH_3-CO-CH_3$, sau un amestec de alcool amilic $C_5H_{11}OH$ şi eter etilic $(C_2H_5)_2O$ şi se agită, complexul format fiind mult mai solubil în solvenţii organici respectivi, este extras din apă, colorîndu-i în albastru intens.

Cu o parte din precipitatul (3) se execută o perlă care în

cazul prezenţei cobaltului este albastră (v.pg.165)iar în prezenţa nichelului alături de cobalt este de culoare brună-albastră.

Identificarea cationului nichel (Ni^{2+})

Se tratează o porţiune din soluţia (5) cu cîteva picături de amoniac şi apoi cu o soluţie alcoolică de dimetilglioximă (reactiv Ciugaev).Precipitatul roşu cristalin,mătăsos, ce se formează indică prezenţa nichelului.



$$+ 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

Separarea elementelor din filtratul (4).Filtratul (4) care conţine clorurile de fer,crom,mangan,aluminiu şi zinc,se tratează cu 1 ml HNO_3 concentrat pentru oxidarea ionului Fe^{2+} la ion Fe^{3+} şi se încălzeşte.Apariţia culorii galbene indică formarea ionului Fe^{3+}.

$$3(Fe^{2+} + 2\,Cl^-) + (H^+ + NO_3^-) + 3(H^+ + Cl^-) = 3(Fe^{3+} + 3\,Cl^-) + NO + 2\,H_2O$$

Oxidarea ionului Fe^{2+} la Fe^{3+} se mai poate face la cald cu perhidrol şi HCl diluat.

$$2(Fe^{2+} + 2Cl^-) + (2H^+ + O_2^{2-}) + 2(H^+ + Cl^-) = 2(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 2H_2O$$

Se adaugă soluţia de NaOH 30% pînă la reacţie alcalină şi apoi 0,5 - 1 ml în exces.Se fierbe 1-2 minute,se adaugă 3-5 ml apă fierbinte şi apoi se filtrează.În precipitatul (6) se găsesc droxizii de fer,crom,mangan,iar în soluţia (7) se află aluminiul

şi zincul sub formă de aluminat de sodiu $Na[Al(OH)_4]$, respectiv de zincat de disodiu $Na_2[Zn(OH)_4]$. Au loc reacţiile:

$$Al(OH)_3 + (Na^+ + OH^-) = ([Al(OH)_4]^- + Na^+)$$

$$Zn(OH)_2 + 2(Na^+ + OH^-) = ([Zn(OH)_4]^{2-} + 2Na^+)$$

Separarea şi identificarea cationului mangan (Mn^{2+})

Precipitatul (6), în care se găsesc hidroxizii $Fe(OH)_3$, $Mn(CH)$ şi $Cr(OH)_3$, se dizolvă în acid clorhidric, se adaugă clorură de amoniu şi NH_4OH în exces şi apoi se filtrează. In soluţia (9) trece ionul Mn^{2+}, iar în precipitatul (8) format, se găsesc hidroxizii de fer şi crom.

Pentru identificarea cationului Mn^{2+} se efectuează reacţia Denigès, care constă în oxidarea ionului de mangan (II) la ion permanganic şi se realizează în soluţie puternic alcalină, în prezenţa unei sări de cupru (catalizator) prin fierbere cu apă de brom. Coloraţia roz-violetă indică prezenţa manganului.

$$2\,Mn(OH)_2 + 5Br_2 + 12(K^+ + OH^-) = 2(K^+ + MnO_4^-) +$$

$$+ 10(K^+ + Br^-) + 8H_2O$$

Identificarea cationului crom (Cr^{3+})

Se ia o parte din precipitatul (8) care conţine $Fe(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$ se amestecă cu azotat de potasiu şi carbonat de disodiu şi apoi se încălzeşte pe capac de creuzet. Topitura de culoare galbenă, care indică prezenţa ionului Cr^{3+}, se dizolvă în puţină apă şi se acidulează cu acid acetic. La soluţia rezultată se adaugă o picătură de azotat de argint. In prezenţa ionului Cr^{3+} apare un precipitat roşu de cromat de diargint.

$$2\,Cr^{3+} + 3KNO_3 + 5Na_2CO_3 = 2\,Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 6Na^+ + 5CO_2$$

$$(2\,Na^+ + CrO_4^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2CrO_4 + 2(Na^+ + NO_3^-)$$

Identificarea cationului fer (Fe^{3+})

O porţiune din precipitatul (8) se dizolvă în HCl iar în soluţia obţinută se identifică ionul Fe^{3+} cu tiocianatul (sulfocianură) de potasiu KSCN, prin formarea unei coloraţii roşii ca sîngele.

$$(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(K^+ + SCN^-) = Fe(SCN)_3 + 3(K^+ + Cl^-)$$

-Hexacianoferatul (II) de tetrapotasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, formează cu Fe^{3+} un precipitat albastru de trishexacianoferat(II) de tetrafer, numit şi albastru de Berlin sau de Prusia:

$$4(Fe^{3+} + 3Cl^-) + 3(4K^+ + Fe(CN)_6^{4-}) = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12(K^+ + Cl^-).$$

Separarea şi identificarea cationului aluminiu(Al^{3+})

La soluţia (7) se adaugă HCl pînă la dizolvarea precipitatului format iniţial; se adaugă amoniac în exces şi se filtrează. Precipitatul (10) de $Al(OH)_3$ se spală cu apă fierbinte.

-O porţiune din precipitatul (10) se amestecă cu Na_2CO_3 şi se calcinează pe cărbune. Se formează o masă albă de trioxid de dialuminiu Al_2O_3.

Aceasta se umectează cu o soluţie foarte diluată de azotat de cobalt şi se continuă calcinarea. Rezultă o masă albastră de dialuminat de cobalt, $Co(AlO_2)_2$, numit albastrul lui Thénard, care indică prezenţa Al^{3+}.

$$Al_2O_3 + CoO \longrightarrow \begin{matrix} O = Al-O \\ O = Al-O \end{matrix} \!\!>\!\! Co$$

O culoare albastră indică prezenţa Al^{3+}. Dacă se utilizează $AlCl_3$, au loc următoarele reacţii:

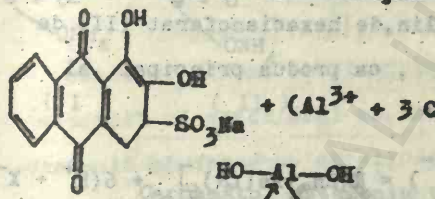
$$2AlCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

$$Al_2(CO_3)_3 = Al_2O_3 + 3\,CO_2$$

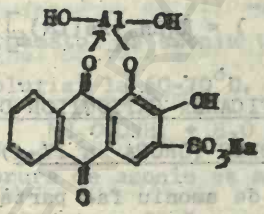
-Reacţia cu alizarina S.O altă porţiune din precipitatul (10) se dizolvă în acid clorhidric,iar în soluţia astfel obţinută se cercetează prezenţa ionului Al^{3+} cu alizarina S.

Se procedează astfel:O hîrtie de filtru se înmoaie în soluţia de alizarină.Se pune cîte o picătură din soluţia de cercetat cu ioni de aluminiu;gi se ţine hîrtia deasupra unei sticle cu soluţie concentrată de amoniac.Se formează hidroxid de aluminiu care absoarbe colorantul.În vaporii de amoniac,colorantul are culoarea violetă,iar lacul de aluminiu culoarea roşie brună.

La încălzire amoniacul se volatilizează,iar coloraţia violetă dispare şi rămîne numai pata roşie.Pentru siguranţă operaţia de tratare cu alizarină,vapori de amoniac şi încălzire, se repetă de 2-3 ori.Are loc reacţia:



$$+ (Al^{3+} + 3\,Cl^-) + 3\,(NH_4^+ + OH^-) =$$



$$+ 3\,(NH_4^+ + Cl^-) + H_2O$$

Identificarea cationului zinc (Zn^{2+})

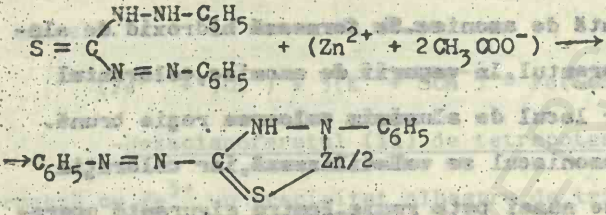
Zincul se identifică în soluţia amoniacală (11),în care se găseşte sub formă unei hexamine solubile $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. La soluţie se adaugă acid acetic în exces şi se trece apoi un curent de hidrogen sulfurat.Formarea unui precipitat alb de sulfură de zinc ZnS indică prezenţa zincului.Au loc reacţiile:

$$[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 8CH_3COOH = (Zn^{2+} + 2CH_3COO^-) +$$

$$+ 6(NH_4^+ + CH_3COO^-) + 2H_2O$$

$$(Zn^{2+} + 2CH_3COO^-) + H_2S = ZnS + 2CH_3COOH$$

-Ditizona (difeniltio-carbazona), dizolvată în cloroform $CHCl_3$ sau în tetraclorură de carbon CCl_4 adaugată la soluţia neutră care conţine cationi de zinc, se amestecă bine şi se observă apariţia unei coloraţii roşu-carmin, care se datoreşte formării ditizonatului de zinc, o sare complexă internă.



-Hexacianoferatul (II) de tetrapotasiu, $K_4\left[Fe(CN)_6\right]$, formează un precipitat alb, cristalin, de hexacianoferat (II) de dipotasiu-trizinc, $K_2Zn_3\left[Fe(CN)_6\right]_2$, ca produs principal al reacţiei.

$$(3Zn^{2+} + 2X^-) + 2(4K^+ + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-}) = K_2Zn_3\left[Fe(CN)_6\right]_2 + 6(K^+ + X^-)$$

SEPARAREA SI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA CARBONATULUI DE AMONIU (GRUPA a IV-a)

Din grupa carbonatului de amoniu fac parte cationii: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}.

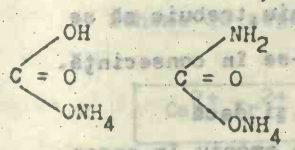
Din punct de vedere a proprietăţilor, cationii respectivi se situează între cationii din grupa fără reactiv şi grupa sulfurii de amoniu. Ca şi cationii grupei fără reactiv, formează baze relativ tari, uşor solubile în apă. Ca şi cationii din grupa sulfurii de amoniu formează carbonaţi şi fosfaţi greu solubili.

Carbonaţii respectivi sînt solubili în acid acetic şi acizi minerali diluaţi, dizolvarea fiind însoţită de efervescenţă soluţiei, din cauza degajării dioxidului de carbon:

$$MCO_3 + 2H^+ = M^{2+} + H_2O + CO_2$$ (în care M este metal alcalino-pămîntos)

Precipitarea cationilor din această grupă se face cu o soluţie de carbonat de diamoniu în prezenţă de hidroxid şi clorură de amoniu.

Hidroxidul de amoniu se adaugă din următorul motiv: în soluţie apoasă, carbonatul de diamoniu formează un amestec de carbonat acid de amoniu (I) şi carbamat de amoniu (II), care nu precipită cu ionii Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, întrucît sărurile corespunzătoare sînt uşor solubile în apă. Prin adăugare de NH_4OH carbonatul acid de amoniu se transformă în carbonat neutru:



(I) (II)

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

Carbamatul de amoniu trece de asemenea în carbonat prin încălzirea soluţiei la 60-70°C.

$$NH_2COONH_4 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

Clorura de amoniu se adaugă pentru a evita precipitarea ionului Mg^{2+} (din grupa fără reactiv) sub formă de $Mg(OH)_2$, prin introducerea hidroxidului de amoniu.

$$Mg(OH)_2 + 2\ NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH$$

Se va evita un exces prea mare de clorură de amoniu, întrucît în acest caz precipitarea carbonaţilor cationilor de Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} este incompletă, sau poate să nu se producă de

loc în cazul unor soluţii prea diluate.Clorura de amoniu,datorită hidrolizei sale acide,micşorează pH-ul soluţiei şi carbonaţii se transformă în carbonaţi acizi,trecînd parţial în soluţie.Are loc reacţia:

$$MCO_3 \rightleftharpoons M^{2+} + CO_3^{2-} \xrightarrow{+H^+} HCO_3^-$$

fază solidă — soluţie saturată

Sulfaţii respectivi,avînd solubilităţi diferite,permit separarea cationilor în interiorul grupei şi ,în anumite condiţii, identificarea unui cation în prezenţa altuia.

La pregătirea soluţiei în vederea precipitării complete a cationilor din grupa carbonatului de amoniu,trebuie să se ţină seama de provenienţa soluţiei,procedîndu-se în consecinţă.

-Dacă se foloseşte soluţia iniţială şi dacă aceasta are un pH neutru,se adaugă hidroxid de amoniu în exces şi clorură de amoniu în cantitate mică,se încălzeşte la fierbere şi apoi se face precipitarea cu o soluţie de carbonat de diamoniu.

-Dacă soluţia provine de la separarea cationilor grupei acidului clorhidric sau hidrogenului sulfurat,ea va avea un caracter acid.Pentru eliminarea hidrogenului sulfurat şi acidului clorhidric,soluţia se evaporă la un volum mic,sau chiar la sicitate.

Reziduul se solvă cu apă,se adaugă hidroxid de amoniu, puţină clorură de amoniu şi apoi soluţie de carbonat de diamoniu.

-Dacă soluţia în care se face precipitarea cu carbonat de diamoniu rezultă în urma separării cationilor din grupa sulfurii de amoniu,se evaporă soluţia la un volum mic pentru a favoriza descompunerea sulfurii de diamoniu conform reacţiei:

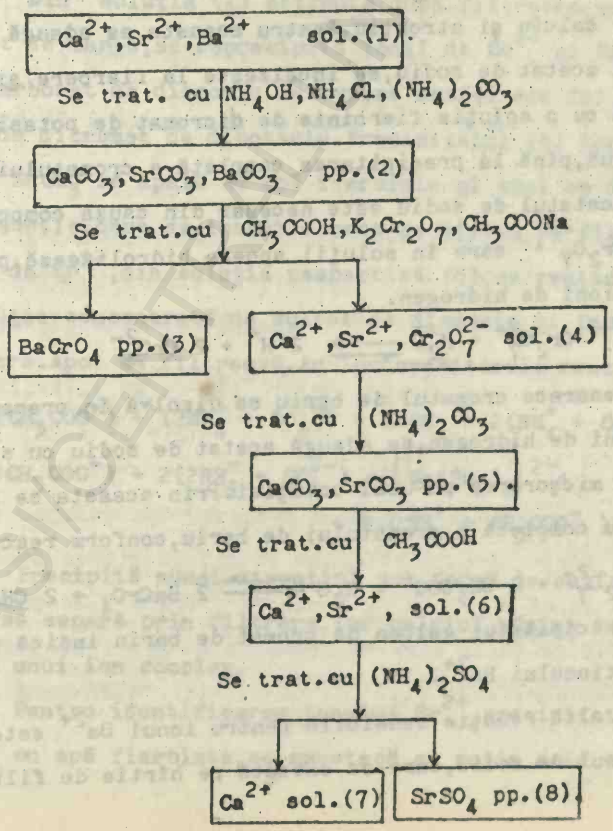
$$(NH_4)_2S \longrightarrow H_2S + 2\ NH_3$$

Dacă se separă sulf coloidal,la soluţie se adaugă acid clorhidric diluat şi bucăţele mici de hîrtie de filtru pentru a favoriza aglomerarea sulfului şi se continuă evaporarea pînă la sicitate.Reziduul se reia cu apă şi puţin acid clorhidric diluat,se filtrează,iar în soluţia rezultată se adaugă hidroxid de amoniu şi carbonat de diamoniu.

-Dacă concentraţia ionilor Ca^{2+},Sr^{2+},Ba^{2+} din soluţie este prea mică şi există un exces de săruri de amoniu,precipitarea nu are loc.Pentru îndepărtarea excesului de săruri de amoniu soluţia se evaporă la sicitate şi se calcinează.Reziduul se dizolvă în apă şi se face precipitarea în condiţiile indicate mai sus.

Tabela nr.17

Schema de separare a cationilor din grupa carbonatului de amoniu.



Modul de lucru. In soluţia rezultată în urma separării cationilor din grupa sulfurii de amoniu, se face precipitarea cu carbonat de diamoniu la cald (sol.1), în condiţiile indicate anterior. Se verifică dacă precipitarea este completă şi se filtrează. In soluţie trec cationii din grupa fără reactiv, iar precipitatul (2) se spală de 2-3 ori cu apă fierbinte şi apoi se dizolvă în acid acetic diluat. Are loc reacţia:

$$MCO_3 + 2\ CH_3COOH = (M^{2+} + 2\ CH_3COO^-) + H_2O + CO_2$$

Separarea şi identificarea cationului bariu (Ba^{2+})

Separarea şi identificarea bariului se bazează pe comportarea diferită în acid acetic a cromatului de bariu faţă de cromaţii de calciu şi stronţiu. Pentru aceasta se adaugă la soluţia acetică acetat de sodiu, se încălzeşte la fierbere şi apoi se tratează cu o soluţie fierbinte de dicromat de potasiu sub agitare continuă, pînă la precipitarea completă a cromatului de bariu.

Acetatul de sodiu este necesar din cauza comportării anionului $Cr_2O_7^{2-}$, care în soluţii apoase hidrolizează, punînd în libertate ioni de hidrogen.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ H^+ + 2\ CrO_4^{2-}$$

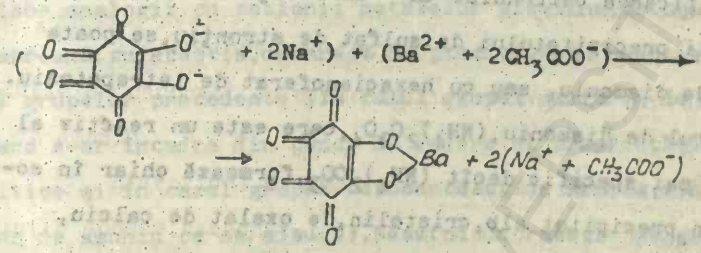
Deoarece cromatul de bariu se dizolvă în prezenţa unui exces de ioni de hidrogen, se adaugă acetat de sodiu cu scopul de a împiedica micşorarea pH-ului soluţiei. Prin aceasta se asigură precipitarea completă a cromatului de bariu, conform reacţiei:

$$2\ Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2\ CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons 2\ BaCrO_4 + 2\ CH_3COOH$$

Precipitatul galben de cromat de bariu indică prezenţa sigură a cationului Ba^{2+}.

O altă reacţie sensibilă pentru ionul Ba^{2+} este reacţia cu rodizonatul de sodiu, care se execută pe hîrtie de filtru.

Pentru aceasta se aplică 1-2 picături soluţie cu ioni de bariu, apoi o picătură de soluţie apoasă de rodizonat de sodiu. Apare o pată roşie-brună de rodizonat de bariu conform reacţiei:



Separarea şi identificarea cationului stronţiu(Sr^{2+})

Din soluţia (4) obţinută după filtrarea precipitatului de cromat de bariu, se reprecipită ionii de Ca^{2+} şi Sr^{2+} cu soluţie de carbonat de diamoniu. Se separă astfel cei doi cationi de excesul de dicromat de dipotasiu. Precipitatul (5) format din $CaCO_3$ şi $SrCO_3$ se spală cu apă fierbinte şi apoi se dizolvă în acid acetic, care se toarnă direct pe hîrtia de filtru. Separarea Ca^{2+} de Sr^{2+}, din soluţia respectivă (6), se realizează adăugînd soluţie concentrată de sulfat de diamoniu şi încălzind la fierbere. Apoi se filtrează. Au loc următoarele reacţii:

$$(Sr^{2+} + 2CH_3COO^-) + (2NH_4^+ + SO_4^{2-}) = SrSO_4 + 2(NH_4^+ + CH_3COO^-)$$

$$(Ca^{2+} + 2CH_3COO^-) + 2(2NH_4^+ + SO_4^{2-}) = ([Ca(SO_4)_2]^{2-} + 2(NH_4^+ + CH_3COO^-)$$

Precipită numai stronţiul sub formă de sulfat de stronţiu care se separă prin filtrare, iar calciul rămîne în soluţie sub forma unui ion complex.

Pentru identificarea ionului Sr^{2+}, precipitatul (8) se apală cu apă fierbinte, se amestecă cu puţin acid clorhidric

concentrat pînă la obţinerea unei paste şi apoi se execută repede reacţia de colorare a flăcării. Culoarea roşie-carmin a flăcării becului de gaz indică prezenţa stronţiului în amestec.

Identificarea cationului calciu(Ca^{2+})

Identificarea cationului Ca^{2+} în soluţia (7) rezultată în urma filtrării precipitatului de sulfat de stronţiu, se poate face cu oxalat de diamoniu, sau cu hexacianoferat de tetrapotasiu.

Oxalatul de diamoniu, $(NH_4)_2C_2O_4$, care este un reactiv al cationului Ca^{2+} mai specific decît $(NH_4)_2CO_3$, formează chiar în soluţii diluate, un precipitat alb, cristalin, de oxalat de calciu, CaC_2O_4:

$$\left(\left[Ca(SO_4)_2\right]^{2-} + 2NH_4^+\right) + \left(2NH_4^+ + C_2O_4^{2-}\right) = CaC_2O_4 + 2\left(2NH_4^+ + SO_4^{2-}\right)$$

Oxalatul de calciu este foarte puţin solubil în acid acetic, dar solubil în acizi minerali.

-Hexacianoferatul (II) de tetrapotasiu $K_4\left[Fe(CN)_6\right]$ formează în prezenţa clorurii de amoniu un precipitat alb-gălbui, cristalin, de hexacianoferat (II) de diamoniu-calciu $(NH_4)_2Ca\left[Fe(CN)_6\right]$:

$$\left(\left[Ca(SO_4)_2\right]^{2-} + 2NH_4^+\right) + \left(4\,K^+ + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-}\right) = Ca(NH_4)_2\left[Fe(CN)_6\right] + 2\left(2\,K^+ + SO_4^{2-}\right)$$

Intr-o eprubetă conţinînd o porţiune din soluţia (7) se adaugă NH_4Cl şi apoi pînă la saturare se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie 2n de $K_4\left[Fe(CN)_6\right]$ proaspăt preparată. Se încălzeşte uşor în flacără. După puţin timp se formează un precipitat alb, cristalin de hexacianoferat (II) de amoniu-calciu, conform reacţiei de mai sus.

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR FĂRĂ REACTIV DE GRUPĂ (GRUPA a V-a)

Din această grupă analitică fac parte cationii metalelor alcaline Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, ionul NH_4^+ care se comportă tot ca un ion alcalin, precum şi ionul Mg^{2+} care, deşi prezintă slabe analogii cu cationii metalelor alcaline, totuşi se studiază împreună cu aceştia, deoarece nu precipită cu reactivii de grupă ai grupelor precedente (în cazul grupei sulfurii de amoniu în care s-ar încadra din punct de vedere al proprietăţilor sale analitice şi în cazul grupei carbonatului de amoniu, din cauza sărurilor de amoniu ce se adaugă). Neavînd un reactiv de grupă, cationii respectivi se identifică prin reacţiile lor specifice şi de aceea formează grupa fără reactiv.

In general, reactivii cationilor din această grupă sînt anionii poliacizi, cu structură complexă şi volum mare, care formează precipitate greu solubile. (Numai magneziul are reactivi diferiţi de ai grupei, însă comuni cu ai grupei anterioare.)

Dacă cationii acestei grupe analitice se găsesc în soluţia (9) obţinută după separarea celorlalte grupe analitice, ca atare în prezenţa unor cantităţi mari de ioni de Cl^-, NH_4^+, CO_3^{2-}, S^{2-}, ionul NH_4^+ trebuie pus în evidenţă în soluţia iniţială cu reactivul Nessler (pag. 186).

Intrucît există o mare asemănare între proprietăţile analitice ale ionilor K^+ şi NH_4^+, acesta din urmă trebuie îndepărtat din soluţia obţinută în urma separării celorlalte grupe analitice. Pentru aceasta soluţia se evaporă la sicitate şi se calcinează într-o capsulă de porţelan pentru îndepărtarea totală a ionului NH_4^+, a cărui prezenţă se poate verifica cu reactivul Nessler.

Intrucît azotatul de amoniu se descompune la 210°C, iar azotaţii şi clorurile de sodiu şi de potasiu se descompun la temperaturi ce încep de la circa 400°C, ionul NH_4^+ se poate îndepărta uşor producînd o conversie la azotaţi (care nu necesită o temperatură ce ar produce o eventuală îndepărtare a metalelor alcaline), prin adăugare de HNO_3 concentrat (cîteva picături la reziduu). Apoi se calcinează. Au loc următoarele reacţii:

$$NH_4Cl + HNO_3 \longrightarrow N_2O + HCl + 2\ H_2O$$

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\ H_2O$$

După ce se face îndepărtarea ionului amoniu, reziduul uscat se umectează cu cîteva picături de HCl 2n pentru dizolvarea sărurilor bazice de magneziu formate în urma hidrolizei sărurilor de magneziu, conform reacţiei:

$$MgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons MgOHCl + HCl$$

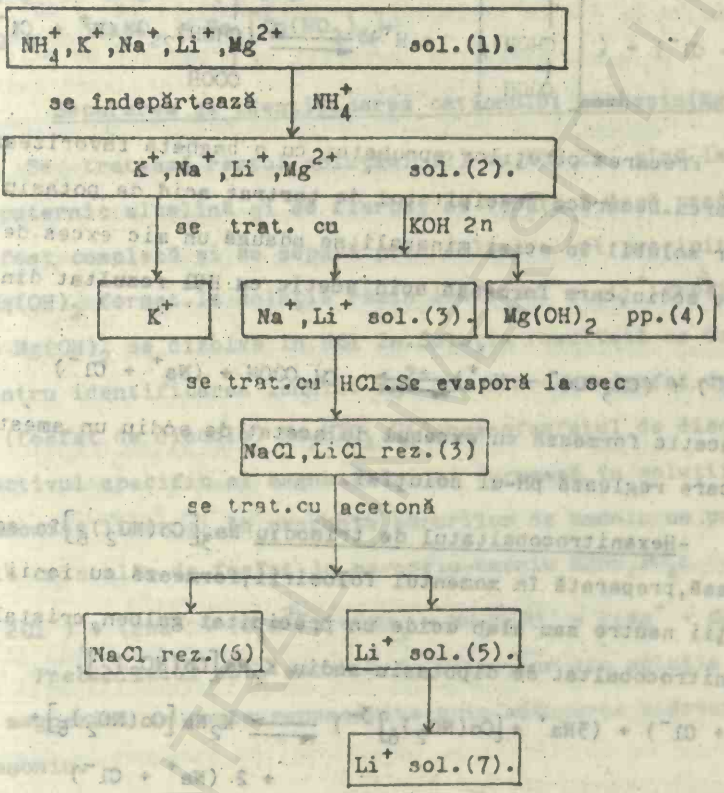
Acidul clorhidric format se îndepărtează prin evaporare şi astfel echilibrul reacţiei se deplasează la dreapta. In reziduu, magneziu se găseşte sub formă de MgOHCl greu solubilă. După adăugarea acidului clorhidric 2n reziduul se dizolvă în apă distilată şi apoi se procedează la separarea şi identificarea cationilor, conform schemei de separare nr.18 pg.231.

Identificarea cationului amoniu (NH_4^+)

Ionul de amoniu se identifică conform reacţiilor indicate la pg.174, în cadrul analizei preliminare, putînd fi identificat fie în soluţia iniţială fie în substanţa solidă de analizat.

Tabela nr.18

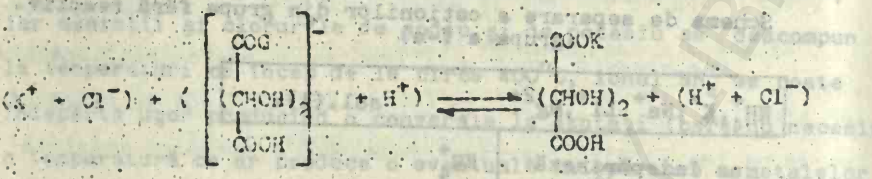
Schema de separare a cationilor din grupa fără reactiv. (grupa a V-a)



Identificarea cationului potasiu (K^+)

In soluţia (2) obţinută după îndepărtarea completă a ionului NH_4^+, se identifică ionul K^+ cu acid tartric şi cu hexanitrocobaltat de trisodiu.

-Acidul tartric, $HOOC-(CHOH)_2-COOH$, în soluţie apoasă formează cu ionul K^+, în soluţie neutră nu prea diluată, un precipitat alb, cristalin, de tartrat acid de potasiu:



Frecarea pereţilor eprubetei cu o baghetă favorizează precipitarea.Deoarece precipitatul de tartrat acid de potasiu este uşor solubil în acizi minerali,se adaugă un mic exces de acetat de sodiu,care formează acid acetic cu HCl rezultat din reacţie:

$$(H^+ + Cl^-) + (CH_3COO^- + Na^+) \rightleftharpoons CH_3COOH + (Na^+ + Cl^-)$$

Acidul acetic formează cu excesul de acetat de sodiu un amestec tampon,care reglează pH-ul soluţiei.

-<u>Hexanitrocobaltatul de trisodiu</u> $Na_3[Co(NO_2)_6]$ în soluţie apoasă,preparată în momentul folosirii,formează cu ionii K^+ în soluţii neutre sau slab acide un precipitat galben,cristalin, de hexanitrocobaltat de dipotasiu-sodiu $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

$$2\,(K^+ + Cl^-) + (3Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}) \rightleftharpoons K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2\,(Na^+ + Cl^-)$$

Această reacţie este una din cele mai sensibile pentru identificarea ionului K^+.

Prepararea reactivului: într-o eprubetă,se introduc cîteva cristale (0,2-0,5 g) de azotit de sodiu,1-2 ml acid acetic 10%,2-4 ml dintr-o soluţie de azotat de cobalt 15% şi se agită puternic cîteva minute pînă se termină degajarea de gaz (NO).Au loc următoarele reacţii:

$$Co(NO_3)_2 + 2NaNO_2 = Co(NO_2)_2 + 2NaNO_3$$
$$2NaNO_2 + CH_3COOH = 2CH_3COONa + 2HNO_2$$
$$Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 = Co(NO_2)_3 + NO + H_2O$$
$$Co(NO_2)_3 + 3NaNO_2 = Na_3[Co(NO_2)_6]$$

Separarea şi identificarea cationului magneziu(Mg^{2+}).

Se tratează restul soluţiei (2) cu KOH 2n pînă la reacţie puternic alcalină şi se fierbe; se verifică dacă precipitarea a fost completă şi se separă prin filtrare tot precipitatul (4) de $Mg(OH)_2$ format. In soluţie rămîn ionii Na^+ şi Li^+. Precipitatul de $Mg(OH)_2$ se dizolvă în HCl 2n. Soluţia rezultată se foloseşte pentru identificarea ionului Mg^{2+} cu hidrogenofosfat de disodiu (fosfat de disodiu) Na_2HPO_4. Hidrogenofosfatul de disodiu este reactivul specific al magneziului şi formează în soluţii ce conţin amoniac liber şi în prezenţa sărurilor de amoniu un precipitat alb cristalin de fosfat dc magneziu-amoniu $MgNH_4PO_4$:

$$(Mg^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + PO_4H^{2-}) + NH_3 = NH_4MgPO_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$$

Precipitatul este solubil în acizi, iar din soluţia respectivă magneziul se poate reprecipita prin adăugarea hidroxidului de amoniu.

Separarea şi identificarea cationului sodiu (Na^+)

Soluţia (3) care conţine ionii de Na^+ şi Li^+, fiind bazică, se neutralizează cu acid clorhidric, se mai adaugă un exces de HCl pentru ca sodiul şi litiul să treacă sub formă de cloruri şi apoi soluţia se evaporă la sec. Reziduul solid obţinut se tratează cu acetonă pentru a separa Na^+ de Li^+, pe baza solubilităţii LiCl în acetonă (5). Se filtrează. NaCl (pp.6) rămasă pe filtru se dizolvă în cît mai puţină apă distilată, iar în soluţia obţinută se identifică ionul Na^+ cu hexahidroxostibiat de potasiu $K[Sb(OH)_6]$

care, în soluţie apoasă neutră sau slab alcalină, dă cu o soluţie concentrată a unei sări de sodiu, un precipitat alb cristalin de hexahidroxoantimonat de sodiu $Na[Sb(OH)_6]$:

$$(Na^+ + Cl^-) + (K^+[Sb(OH)_6]^-) = Na[Sb(OH)_6] + (K^+ + Cl^-)$$

Frecarea pereţilor eprubetei cu o baghetă de sticlă, favorizează formarea precipitatului.

-Acetatul de uranil, în mediu de acid acetic, formează un precipitat galben cu ionii Na^+ de acetat dublu de sodiu şi uranil. Precipitarea este accelerată în prezenţa acetatului de magneziu sau de zinc. Se formează o sare triplă de acetat de sodiu, magneziu şi uranil, sau de acetat de sodiu, zinc şi uranil. Sărurile respective sînt uşor solubile în acizi minerali. Au loc următoarele reacţii

$$(Na^+ + CH_3COO^-) + (UO_2^{2+} + 2\ CH_3COO^-) = UO_2Na(CH_3COO)_3$$

La tratarea cu acetat de zinc rezultă cristale galbene ale unei combinaţii de uranil, zinc şi sodiu cu formula:

$$(UO_2)_3NaZn(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$$

Identificarea cationului litiu (Li^+)

Soluţia acetonică (5) în care se găsesc ionii Li^+ se evaporă la sicitate cu atenţie, din cauza inflamabilităţii acetonei. Reziduul obţinut (7) se dizolvă în apă distilată şi se foloseşte pentru identificarea ionului Li^+ cu carbonat de diamoniu şi cu hidrogeno-fosfat de disodiu.

-Carbonatul de diamoniu $(NH_4)_2CO_3$ formează cu ionii Li^+ în prezenţa amoniacului un precipitat pulverulent, alb, de carbonat de dilitiu Li_2CO_3:

$$2(Li^+ + Cl^-) + (2NH_4^+ + CO_3^{2-}) = Li_2CO_3 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

-Hidrogeno-fosfatul de disodiu, Na_2HPO_4, formează (mai bine la fierbere) fosfatul terţiar de litiu, Li_3PO_4, precipitat alb cristalin, uşor solubil în acid acetic şi în soluţiile sărurilor de amoniu (deosebire de ionul Mg^{2+}). In mediu alcalin precipitarea este cantitativă.

$$3(Li^+ + Cl^-) + (2Na^+ + PO_4H^{2-}) + (Na^+ + OH^-) = Li_3PO_4 + H_2O + 3(Na^+ + Cl^-)$$

ANALIZA CALITATIVĂ A ANIONILOR

Analiza calitativă a anionilor se face după separarea şi identificarea cationilor din următoarele motive:

- după felul cationilor găsiţi şi dintr-o serie de reacţii secundare constatate la analiza cationilor, se pot trage concluzii asupra prezenţei sau absenţei unor anioni. De exemplu, dacă la precipitarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat în soluţie acidă se observă o separare de sulf deseori însoţită de schimbare de culoare, pot fi prezenţi unii anioni cu caracter oxidant: NO_3^-, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ etc.; dacă la analiza unui amestec de cationi se constată prezenţa ionilor Ba^{2+} şi Sr^{2+}, iar produsul supus analizei este solubil în apă, aceasta dovedeşte absenţa ionilor SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, putînd fi prezenţi în soluţie următorii anioni: Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^- etc.

- prezenţa cationilor metalelor grele poate jena analiza anionilor, prin reacţiile secundare ce pot avea loc; de aceea se procedează la îndepărtarea metalelor grele din soluţia destinată cercetării anionilor.

Pentru analiza anionilor, în marea majoritate a cazurilor, nu este necesar să se recurgă la separarea lor. Analiza se poate face prin metoda fracţionării, conform căreia identificarea unui anion se face în prezenţa celorlalţi. Nu există o clasificare a anionilor unică şi unanim acceptată. Aşa de exemplu, conform uneia dintre clasificări anionii se împart în <u>şapte grupe analitice</u>, în funcţie de comportarea lor faţă de azotatul de argint şi faţă de diclorura de bariu. Reactivii $AgNO_3$ şi $BaCl_2$ servesc nu pentru a separa grupele, ci numai pentru a pune în evidenţă din ce grupă analitică fac parte anionii (v. tabela nr. 19).

Tabela nr.19

Grupele analitice ale anionilor

Grupa anal.	ANIONII	Reactivul Ag^+	Reactivul Ba^{2+}
I	Cl^-, ClO^-, Br^-, BrO^-, I^-, IO^-, CN^-, SCN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$ $Fe(CN)_6^{3-}$, *etc.*	Precipită pp.insolubil în HNO_3	Nu precipită
II	S^{2-}, NO_2^-, $H_2PO_2^-$, NCO^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-, etc.	Precipită pp.solubil în HNO_3	Nu precipită
III	IO_3^-, BrO_3^-, SO_3^{2-}, HPO_3^{2-}, PO_3^-, $P_2O_7^{4-}$, BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, etc.	Precipită pp.solubil în HNO_3	Precipită pp.solubil în HNO_3
IV	IO_4^-, $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, VO_4^{3-}	Precipită pp.colorat sol.în HNO_3	Precipită pp.solubil în HNO_3
V	ClO_3^-, ClO_4^-, NO_3^-, $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^-, MnO_4^{2-}, etc.	Nu precipită	Nu precipită
VI	SO_4^{2-}, F^-, SiF_6^{2-}, etc.	Nu precipită	Precipită pp.insolubil în HNO_3
VII	SiO_3^{2-}, etc.	-	Precipită

După cum se vede din tabela nr. 19 ,formarea unui precipitat în soluţie neutră cu azotat de argint indică prezenţa anionilor din grupele I, II, III, IV, formarea unui precipitat în soluţie neutră cu diclorură de bariu indică prezenţa anionilor din grupele III, IV, VI, VII.Lipsa formării unui precipitat cu aceşti doi reactivi indică prezenţa anionilor din grupa a V-a. Apoi,cu ajutorul reacţiilor specifice şi a indicaţiilor căpătate prin cercetările preliminare,se identifică anionii.

Intrucît acizii,respectiv anionii,se împart în grupe analitice după comportarea lor faţă de ionul bariu şi faţă de ionul argint,grupele de anioni prezenţi se stabilesc cu ajutorul reactivilor respectivi Ag^+ şi Ba^{2+} (v.tabelele nr. 19 şi 20)

I. ANALIZA ANIONILOR PE CALE USCATA

Probe preliminare pentru identificarea anionilor.

Deoarece analiza calitativă pe cale uscată dă indicaţii atît de precise pentru unii anioni,încît reacţiile pe cale umedă (în soluţie) în acest caz nu sînt decît o confirmare a prezenţei lor,iniţial se recomandă să fie făcute unele probe preliminare de identificare a anionilor respectivi.

Pe cale uscată se identifică anionii de carbonat (CO_3^{2-}), de acetat (CH_3-COO^-),de sulfură (S^{2-}) de sulfit (SO_3^{2-}), de $B_4O_7^{2-}$, BO_3^{3-} etc.

Identificarea anionului carbonat (CO_3^{2-})

Deoarece extractul carbonic,ce se prepară pentru identificarea anionilor în soluţie,conţine ioni de carbonat, identificarea ionului CO_3^{2-} în materialul de analizat se face numai din substanţă iniţială,pe cale uscată.Cu acid clorhidric

sau sulfuric diluat carbonaţii degajă dioxid de carbon cu efervescenţă,gaz care tulbură o soluţie de hidroxid de bariu,precum şi o soluţie de hidroxid de calciu.

Modul de lucru.Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică din proba de analizat,peste care se adaugă 1 ml de HCl diluat sau H_2SO_4 diluat.Eprubeta se astupă cu un dop de plută prin care pătrunde un capăt al unui tub de culegere,iar capătul exterior al tubului respectiv se introduce într-o altă eprubetă,în care s-a turnat o soluţie limpede de $Ca(OH)_2$ (apă de var) sau de $Ba(OH)_2$ (apă de barită).Testul este pozitiv,dacă în urma unei uşoare încălziri în flacără a conţinutului primei eprubete se formează în cealaltă eprubetă un precipitat alb de carbonat de calciu ($CaCO_3$),respectiv de carbonat de bariu ($BaCO_3$),solubili în HCl diluat,de asemenea cu efervescenţă.Au loc reacţiile:

$$M^{II}CO_3 + H_2SO_4 = M^{II}SO_4 + CO_2 + H_2O$$
$$M^{II}CO_3 + 2\ HCl = M^{II}Cl_2 + CO_2 + H_2O$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$
$$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Observaţie.Dacă produsul de analizat conţine sulfiţi sau tiosulfaţi este necesară îndepărtarea prealabilă a acestora,pentru ca dioxidul de sulf să nu reacţioneze cu hidroxidul de bariu,formînd precipitat.

Identificarea anionului acetat (CH_3COO^-)

Modul de lucru.Intr-o eprubetă se introduce o cantitate foarte mică din proba de analizat,peste care se adaugă 3-5 ml soluţie de H_2SO_4 diluat.Conţinutul eprubetei se încălzeşte cu grijă pînă la fierbere în flacără unui bec de gaz.

Anionul de acetat se identifică după mirosul de oţet al vaporilor de acid acetic pus în libertate în reacţia:

$$2\ CH_3\text{-}COOM^I + H_2SO_4 = 2\ CH_3\text{-}COOH + M^I_2SO_4$$

Identificarea anionului sulfură (S^{2-})

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică din proba de analizat, peste care se adaugă 3-5 ml HCl de concentraţie 15%. Conţinutul eprubetei se încălzeşte pînă la fierbere în flacăra unui bec de gaz. In prezenţa unei sulfuri, de exemplu M^I_2S, are loc reacţia:

$$M^I_2S + 2\ HCl = H_2S + 2\ M^ICl$$

H_2S se poate recunoaşte după mirosul său caracteristic.

In timpul încălzirii, la gura eprubetei se ţine o hîrtie de filtru, care a fost înmuiată într-o soluţie de $Pb(CH_3\text{-}COO)_2$ pentru a pune în evidenţă H_2S.

Testul este pozitiv, dacă se constată înnegrirea hîrtiei de filtru din cauza formării sulfurii de plumb, PbS, care este neagră:

$$Pb(CH_3\text{-}COO)_2 + H_2S = PbS + 2\ CH_3\text{—}COOH$$

Identificarea anionului sulfit (SO_3^{2-})

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică din proba de analizat, peste care se adaugă H_2SO_4 de concentraţie 30-50%. Testul este pozitiv, dacă la temperatură obişnuită se degajă un gaz incolor, cu miros înţepător, caracteristic, anume dioxidul de sulf rezultat din reacţia:

$$M^I_2SO_3 + H_2SO_4 = M^I_2SO_4 + SO_2 + H_2O$$

care, fiind introdus prin intermediul unui tub de culegere în altă eprubetă ce conţine o soluţie neutră de $BaCl_2$, formează un precipitat alb de $BaSO_3$, solubil în acizi minerali diluaţi.

$$BaCl_2 + SO_2 + H_2O = BaSO_3 + 2\ HCl$$

Identificarea anionului $B_4O_7^{2-}$ și BO_3^{3-}

Modul de lucru. Se introduc 10-20 mg probă într-o capsulă de porțelan, se adaugă 1 ml alcool etilic, cîteva (3-4) picături de acid sulfuric conc. și se aprinde la flacără, agitînd continuu cu o baghetă. Alcoolul va arde cu o flacără verde datorită formării boratului de etil.

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5\ H_2O = 4\ H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

$$4\ H_3BO_3 + 12\ C_2H_5OH = 4\ B(OC_2H_5)_3 + 12\ H_2O$$

Intrucît și sărurile volatile (halogenurile) de cupru, bariu și taliu au proprietatea de a colora flacăra în verde, cationii respectivi se îndepărtează în prealabil. Altfel proba este nesemnificativă.

Identificarea anionului silicat (SiO_3^{2-}).

Silicații se pun în evidență prin proba cu perla de fosfor. Se încălzește o cantitate mică din proba de analizat într-o perlă de sare de fosfor. Testul este pozitiv dacă oxizii metalici se dizolvă, iar dioxidul de siliciu rămîne nedizolvat și suspendat ca un schelet.

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

$$NaPO_3 + Na_2SiO_3 = Na_3PO_4.SiO_2$$

II. ANALIZA ANIONILOR PE CALE UMEDĂ (ÎN SOLUȚIE)

Separarea și identificarea anionilor.

Trecînd la cercetarea anionilor în soluție, se ține seama de faptul dacă proba de analizat conține sau nu metale grele care îngreuiază, în general, cercetarea anionilor în soluție.

a. Dacă proba de analizat nu conține metale grele și

este solubilă în apă,se încearcă pH-ul soluţiei cu hîrtie de turnesol.

-O reacţie acidă indică prezenţa acizilor tari,a acizilor liberi şi unele săruri acide.

-O reacţie alcalină indică prezenţa sărurilor alcaline ale acizilor slabi: fosfaţi secundari şi terţiari,azotiţi,boraţi, sulfuri sau chiar hidroxizi şi oxizi.

-O reacţie neutră indică prezenţa restului de săruri formate dintr-un acid tare şi o bază tare.

Dacă metalele grele lipsesc,iar proba de analizat este solubilă în apă şi soluţia are reacţie neutră,ea poate fi folosită direct pentru cercetarea anionilor.In caz contrar,soluţia se aduce la reacţie neutră: o soluţie alcalină se neutralizează cu acid acetic,iar o soluţie acidă se alcalinizează slab cu carbonat de disodiu şi apoi se neutralizează cu acid acetic.Se fierbe puţin pentru a elimina dioxidul de carbon şi se filtrează dacă este cazul, iar soluţia filtrată,adusă deci la reacţie neutră,se foloseşte pentru identificarea anionilor.

b. Dacă proba de analizat conţine şi metale grele sînt posibile următoarele trei cazuri.

-Proba este solubilă în apă sau acizi diluaţi.In acest caz îndepărtarea metalelor grele din soluţie se face prin încălzire cu carbonat de disodiu;se filtrează,iar în filtrat se identifică anionii.

-Proba de analizat nu este solubilă în apă,dar se dizolvă uşor în acizi diluaţi.In acest caz pot fi prezenţi numai anionii din grupele a III-a şi a IV-a.Ca şi în cazul precedent,după îndepărtarea metalelor grele prin fierbere cu carbonat de disodiu, în soluţie rămîn toţi anionii sub formă de săruri de sodiu, cu

excepţia anionului fosfat care a trecut sub formă de precipitat, dar a cărui prezenţă a fost pusă în evidenţă înainte de precipitarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu.O mică porţiune din soluţie se neutralizează cu acid azotic,în vederea identificării ionului acetat.Cea mai mare parte din soluţie se neutralizează însă cu acid acetic,deoarece este un acid slab faţă de acidul azotic iar un mic exces de acid slab nu influenţează mult solubilitatea precipitatelor în care se separă diferiţi anioni.

-Proba de analizat nu este solubilă în acizi concentraţi.Dacă metalul este argintul,halogenurile de argint greu solubile trebuie reduse cu zinc şi acid sulfuric la argint metalic care se filtrează,iar în filtrat se analizează anionii.Dacă amestecul conţine şi plumb,se fierbe cu carbonat de disodiu,se filtrează carbonatul de plumb format,iar în soluţie se caută anionul sulfat.

La prepararea extractului carbonic trebuie să se ţină seama de faptul că unele reacţii secundare care apar la fierberea cu carbonat de sodiu,de exemplu ionii de arsen,stibiu,staniu, plumb,cupru (din grupa hidrogenului sulfurat,formează anionii respectivi.De exemplu: AsO_3^{3-}; AsO_4^{3-}; SbO_2^-; SbO_4^{3-}; SnO_2^{2-}; SnO_3^{2-}; PbO_2^{2-}.

Dacă însă neutralizarea filtratului se face corect,precipită cationii Sb^{3+},Sn^{2+} şi Pb^{2+} ca hidroxizi,iar arsenul rămîne în soluţie sub forma de AsO_3^{3-} şi AsO_4^{3-}.Pentru îndepărtarea cuprului se adaugă hidroxid de sodiu şi se fierbe pentru precipitarea oxidului de cupru,care se separă prin filtrare.

De asemenea unii cationi din grupa sulfurii de amoniu pot da reacţii secundare.Astfel,prin fierbere cu exces de carbonat de disodiu,sărurile de zinc şi aluminiu trec sub formă de aluminaţi

şi zincaţi care nu împiedică analiza în continuare.Dacă însă la neutralizarea soluţiei se formează un precipitat de $Al(OH)_3$ sau $Zn(OH)_2$,acesta se îndepărtează prin filtrare.

In prezenţa anionilor MnO_4^- sau CrO_4^{2-}, soluţia este violetă,respectiv galbenă.Dacă în soluţie se găsesc ambii ioni, se fierbe cu acid clorhidric pînă la dispariţia culorii violete cauzate de reducerea anionului MnO_4^- la Mn^{2+}.

In cazul cînd soluţia conţine atît anionul Cl^- cît şi MnO_4^-,la acidulare se degajă clor din cauza oxidării anionului Cl^-.

Prepararea extractului carbonic.

Intr-un pahar de mărime potrivită,se introduce o cantitate mică din proba de analizat (1-3g) amestecată în prealabil cu o cantitate de 3-4 ori mai mare de Na_2CO_3.Peste amestecul respectiv se toarnă 60-80 ml apă distilată şi apoi se fierbe conţinutul paharului în flacăra unui bec de gaz timp de circa 10 minute. Cationii metalelor grele,cu excepţia celor alcaline,sînt precipitaţi sub formă de carbonaţi sau hidroxizi insolubili,iar filtratul va conţine sărurile de sodiu ale tuturor anionilor existenţi în probă,respectiv în materialul de analizat.

Se filtrează şi se verifică în filtrat dacă toate metalele grele au precipitat.Pentru aceasta,o cantitate mică din filtrat se tratează într-o eprubetă cu cîteva picături dintr-o soluţie de Na_2CO_3.Dacă lichidul din eprubetă rămîne limpede,înseamnă că precipitarea cationilor metalelor grele sub formă de carbonaţi şi respectiv hidroxizi a fost completă.

In scopul separării anionilor din soluţie,se procedează la neutralizarea extractului carbonic cu acid acetic şi se fierbe

soluţia pentru îndepărtarea dioxidului de carbon.Dacă operaţia de neutralizare a dus la mărirea excesivă a volumului soluţiei, aceasta trebuie concentrată la un volum mai mic,pentru a folosi soluţii mai concentrate,deoarece reacţiile de identificare ale anionilor nu au o sensibilitate prea mare.

Conform uneia dintre metode,grupele de anioni prezenţi se stabilesc cu ajutorul azotatului de bariu şi a azotatului de argint.Formarea unui precipitat în soluţie neutră cu azotat de argint indică prezenţa anionilor din grupele I,II,III,IV,iar formarea unui precipitat în soluţie neutră cu azotat de bariu indică prezenţa anionilor din grupele III,IV,VI,VII.Dacă nu se formează precipitat cu aceşti doi reactivi înseamnă că sînt prezenţi anionii din grupa a V-a.Tabela nr.20 reprezintă schema de separare a anionilor în grupe analitice.

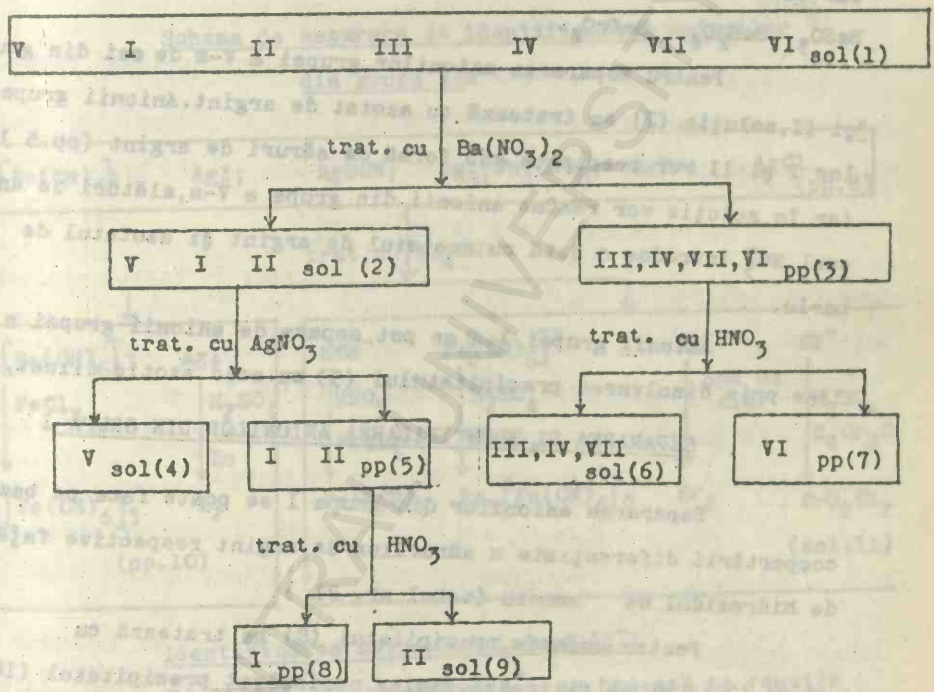
Utilizînd una dintre metode,se procedează astfel: extractul carbonic (1) se neutralizează cu acid acetic,se adaugă azotat de bariu în mic exces,se încălzeşte aproape la fierbere şi se filtrează.In precipitatul (3) care se formează se vor găsi sărurile de bariu ale anionilor din grupele III,IV,VI,VII,iar în soluţia (2) vor rămîne anionii din grupele I,II,V şi azotatul de bariu adăugat în exces.De aceea,ionul azotat se identifică în extractul carbonic (soluţia 1) înainte de adăugarea reactivului de precipitare respectiv a azotatului de bariu.

Pentru a separa anionii din grupa a VI-a de anionii din grupele III,IV şi VII,precipitatul (3) se spală cu apă rece, se tratează într-o capsulă de porţelan cu acid azotic diluat şi se încălzeşte. In soluţia (6) vor trece anionii din grupele III,IV şi VII,iar în precipitat (7) vor rămîne sărurile de bariu ale anionilor din grupa a VI-a şi eventual acidul silicic.Dacă amestecul

conţine şi tiosulfat de disodiu la tratare cu acid azotic se separă sulf, care se îndepărtează prin calcinare.

Tabela nr.20

Schema de separare a anionilor în grupe analitice



Deoarece din soluţia (6) separarea este dificilă din cauza proprietăţilor chimice asemănătoare ale sărurilor de bariu corespunzătoare anionilorr rămaşi, soluţia respectivă se tratează cu acetat de sodiu în exces şi se fierbe pentru a reprecipita sărurile de bariu. Soluţia trebuie să devină alcalină. Precipitatul

format se tratează cu acid acetic pînă la reacţie acidă. In soluţie vor trece numai sărurile de bariu solubile în acid acetic: $Ba_3(PO_4)_2$, $Ba_3(AsO_4)_2$, $Ba_3(AsO_3)_2$, tartratul şi citratul de bariu, iar sub formă de precipitat vor rămîne: BaF_2, $Ba(IO_3)_2$, BaS_2O_3, $BaSO_3$, BaC_2O_4, $BaCrO_4$.

Pentru separarea anionilor grupei a V-a de cei din grupele I şi II, soluţia (2) se tratează cu azotat de argint. Anionii grupelor I şi II vor precipita sub formă de săruri de argint (pp.5), iar în soluţie vor rămîne anionii din grupa a V-a, alături de anionul NO_3^- introdus o dată cu azotatul de argint şi azotatul de bariu.

Anionii grupei I-a se pot separa de anionii grupei a II-a prin dizolvarea precipitatului (5) cu acid azotic diluat.

SEPARAREA SI IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA I

Separarea anionilor din grupa I se poate face pe baza comportării diferenţiate a sărurilor de argint respective faţă de hidroxidul de amoniu (tabel nr. 21).

Pentru aceasta, precipitatul (8) se tratează cu NH_4OH (2:1) şi se filtrează. Rămîne nedizolvat precipitatul (10) care conţine: AgI şi $Ag_4[Fe(CN)_6]$.

Identificarea anionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Identificarea se poate face cu clorură de fer (III):

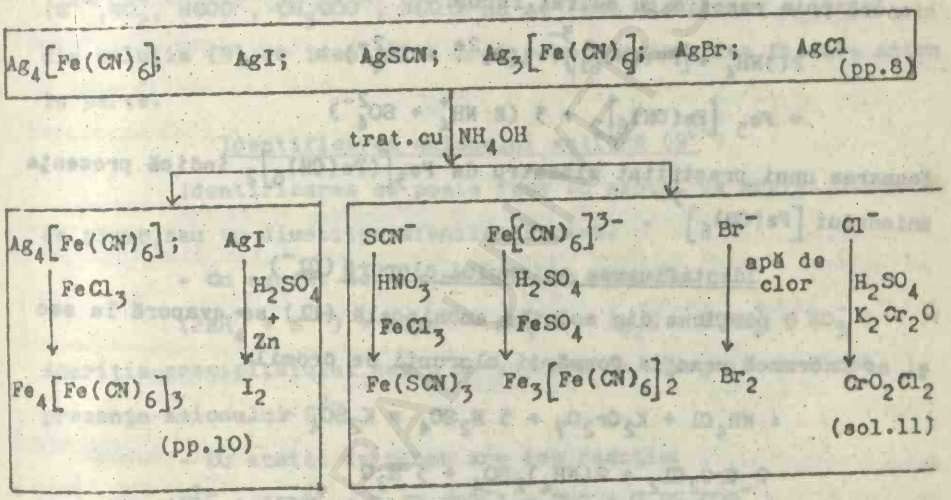
$$3Ag_4[Fe(CN)_6] + 4(Fe^{3+} + 3Cl^-) = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ AgCl$$

O porţiune din precipitatul (10) se trece pe o sticlă de ceas şi se adaugă o picătură dintr-o soluţie de $FeCl_3$.

Apariţia unei coloraţii albastre indică formarea hexacianoferatului de fer (III), numit albastru de Berlin (sau albastru de Prusia).

Tabela nr.21

Schema de separare şi identificare a anionilor din grupa I-a



Identificarea anionului iodură (I^-)

Identificarea anionului I^- se bazează pe reacţia de oxidare la iod elementar. Pentru aceasta, se ia o porţiune din precipitatul (10) care se acoperă cu acid sulfuric diluat şi se adaugă zinc metalic. Soluţia se decantează într-o eprubetă, se adaugă apă de clor şi sulfură de carbon. O coloraţie violetă indică prezenţa iodului pus în libertate conform reacţiei:

$$2\ I^- + Cl_2 = I_2 + 2\ Cl^-$$

Identificarea anionului tiocianat (SCN^-)

O porţiune din soluţia amoniacală (11) se neutralizează,

Apariţia unei colorataii roşu -sînge datorită formării ionului $FeSCN^{2+}$ indică prezenţa anionului SCN^-.

$$(NH_4^+ + SCN^-) + (Fe^{3+} + 3Cl^-) = ([FeSCN]^{2+} + 2Cl^-) + (NH_4^+ + Cl^-)$$

Identificarea anionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Intr-o porţiune din soluţia (11) se identifică anionul fericianură prin reacţia cu sulfat feros:

$$2(3NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}) + 3(Fe^{2+} + SO_4^{2-}) =$$

$$= Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3(2NH_4^+ + SO_4^{2-})$$

Formarea unui precipitat albastru de $Fe_3[(Fe(CN)_6]_2$ indică prezenţa anionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Identificarea anionului clorură (Cl^-)

O porţiune din soluţia amoniacală (11) se evaporă la sec şi se încearcă reacţia formării clorurii de cromil:

$$4\,NH_4Cl + K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 +$$

$$2\,CrO_2Cl_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 3\,H_2O$$

Pentru reacţie se foloseşte acid sulfuric concentrat şi dicromat de potasiu solid. Se degajă vapori bruni de clorură de cromil care pot fi captaţi într-o eprubetă care conţine o soluţie de hidroxid de sodiu. Soluţia se colorează în galben datorită formării anionului cromat:

$$2\,CrO_2Cl_2 + 8(K^+ + OH^-) = 2(2K^+ + CrO_4^{2-}) + 4(K^+ + Cl^-) + 4H_2O$$

Identificarea anionului bromură (Br^-)

Din soluţia amoniacală (11), anionul Br^- se poate pune în evidenţă prin reacţia de oxidare la brom elementar. Pentru aceasta

soluţia se neutralizează, apoi se adaugă apă de clor şi tetraclorură de carbon. Solventul organic (CCl_4) se va colora în roşu - brun, datorită reacţiei:

$$2(NH_4^+ + Br^-) + Cl_2 = Br_2 + 2(NH_4^+ + Cl^-)$$

IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA A II-a

Pentru identificarea anionilor din această grupă (S^{2-}, NO_2^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-, NCO^-) nu se face o separare a lor ci, din soluţia (9), se identifică prin reacţii specifice fiecare anion în parte.

Identificarea anionului sulfură (S^{2-})

Identificarea se poate face cu azotat de argint, diacetat de plumb, sau cu dimetilparafenilendiamină.

- Cu azotat de argint are loc reacţia:

$$(2NH_4^+ + S^{2-}) + 2(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_2S + 2(NH_4^+ + NO_3^-)$$

Apariţia precipitatului negru de sulfură de diargint confirmă prezenţa anionului S^{2-}.

- Cu acetat de plumb are loc reacţia:

$$S^{2-} + (Pb^{2+} + 2\ CH_3COO^-) = PbS + 2\ CH_3COO^-$$

Formarea unui precipitat negru de sulfură de plumb solubil în acid azotic şi insolubil în sulfură de diamoniu, confirmă prezenţa anionului S^{2-}.

- Cea mai sensibilă reacţie pentru anionul S^{2-} este cu dimetilparafenilendiamină $NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ în prezenţa triclorurii de fer. Reacţia se execută astfel: la o porţiune din soluţie se adaugă acid clorhidric concentrat şi o cantitate foarte mică de reactiv. După solvirea acestuia, soluţia se tratează cu o picătură de soluţie de triclorură de fer şi se agită.

Testul este pozitiv,dacă apare o coloraţie albastră intensă datorită formării colorantului numit "albastru de metilen".

Identificarea anionului azotit (NO_2^-)

Identificarea se face pe baza oxidării iodurii la iod elementar.Reacţia se execută astfel: O porţiune mică din soluţie azotică (9) se neutralizează şi se adaugă puţin acid acetic şi puţină iodură de potasiu.In cazul prezenţei anionului azotit,are loc o separare instantanee de iod,spre deosebire de ionul azotat, cînd separarea iodului se face după un timp ceva mai mare.

$$NO_2^- + I^- + 2\ H^+ = 1/2\ I_2 + NO + H_2O$$

Identificarea anionului acetat (CH_3COO^-)

In urma neutralizării,din soluţia (9), se poate recunoaşte anionul acetat pe baza reacţiei cu clorura de fer (III):

$$8(Na^+ + CH_3COO^-) + 3(Fe^{3+} + 3\ Cl^-) + 2\ H_2O =$$

$$= \left(\begin{bmatrix} (CH_3COO)_6 \\ Fe_3 \\ (OH)_2 \end{bmatrix}^+ + Cl^-\right) + 8(Na^+ + Cl^-) + 2\ CH_3COOH$$

Apare o coloraţie roşie caracteristică datorită formării ionului complex triferidiolhexaacetic.

- Cu acid sulfuric concentrat şi alcool etilic are loc reacţia de formare a acetatului de etil cu miros de fructe.

$$2(Na^+ + CH_3COO^-) + (2H^+ + SO_4^{2-}) = 2\ CH_3COOH + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Identificarea anionului formiat ($HCOO^-$)

Ionul formiat se poate identifica cu o soluţie de diclorură de mercur,pe baza reacţiei:

$$(Na^+ + HCOO^-) + 2\ HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 +$$

$$+ (Na^+ + Cl^-) + (H^+ + Cl^-)$$

Apariţia unui precipitat alb de diclorură de dimercur, care se înnegreşte din cauza separării mercurului metalic, indică prezenţa anionului formiat.

IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA A III-a

Din grupa a III-a fac parte anionii: SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, BO_2^-, HPO_3^{2-}, PO_3^-, $P_2O_7^{2-}$, IO_3^-, $C_2O_4^{2-}$ (oxalat), $H_4C_4O_6^{2-}$ (tartrat), $H_5C_6O_7^{3-}$ (citrat).

In acest scop se foloseşte soluţia (6) care conţine anioni din grupele III, IV şi VII. Se face o separare a anionilor pe baza diferenţei de solubilitate a sărurilor de bariu în acid acetic, conform tabelei nr. 22.

Tabela nr.22

Separarea anionilor din grupele III, IV, VII

IO_3^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$
PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, $H_5C_6O_7^{3-}$, $H_4C_4O_6^{2-}$ (sol.6)

trat. cu CH_3COONa (la fierbere)

Sărurile de bariu ale anionilor: IO_3^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, IO_4^-, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, $H_5C_6O_7^{3-}$, $H_4C_4O_6^{2-}$ (pp.12)

trat. cu CH_3COOH

PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, $H_4C_4O_6^{2-}$
$H_5C_6O_7^{3-}$, IO_4^- (sol.13)

$Ba(IO_3)_2$, BaS_2O_3, $BaSO_3$,
BaC_2O_4, $BaCrO_4$, $BaSiO_3$,
$BaCO_3$ (pp.14)

Identificarea anionului sulfit (SO_3^{2-})

Identificarea anionului SO_3^{2-} se face dizolvînd o porţiune mică din precipitatul (14) în puţin acid clorhidric diluat şi adăugînd cîteva picături de soluţie saturată de sulfat de zinc, nitroprusiat de disodiu ($Na_2[Fe(CN)_5NO]$) şi ferocianură de potasiu. Precipitatul alb de $Zn_2[Fe(CN)_6]$ se colorează în purpuriu.

Identificarea anionului carbonat (CO_3^{2-})

Se face pe cale uscată, în proba preliminară.

Identificarea anionului oxalat ($C_2O_4^{2-}$)

O porţiune din precipitatul (14) se dizolvă în acid clorhidric diluat, iar după neutralizare se tratează cu o soluţie de diclorură sau sulfat de calciu. În primul caz are loc reacţia:

$(Ca^{2+} + 2Cl^-) + (2Na^+ + C_2O_4^{2-}) = CaC_2O_4 + 2(Na^+ + Cl^-)$

Se formează un precipitat alb-cristalin de oxalat de calciu insolubil în acid acetic, solubil în acizi minerali. Dacă în afară de anionul $C_2O_4^{2-}$ se găseşte şi anionul SO_3^{2-}, acesta se oxidează mai întîi cu o soluţie de iod şi apoi se execută reacţia de precipitare indicată mai sus.

Identificarea anionului borat (BO_3^{3-})

Identificarea se face prin proba preliminară.

Identificarea anionului iodat (IO_3^-)

Se dizolvă o porţiune mică din precipitatul (14) în acid azotic diluat, se adaugă cîteva picături de hidroxid de amoniu, cîteva picături de azotat de argint şi sulfit de disodiu. Testul este pozitiv dacă se separă un precipitat alb de iodat de argint care se reduce la iodură de argint de culoare galbenă.

Identificarea anionului tartrat ($H_4C_4O_6^{2-}$)

Se face într-o porţiune mică din soluţia (13) care se

tratează cu clorură de potasiu şi acetat de sodiu;precipită tartratul acid de potasiu de culoare albă.

$$(2H^+ + [(CHOH)_2\ (COO)_2]^{2-}) + (K^+ + Cl^-) = (CHOH)_2(COO)_2HK + (H^+ + Cl^-)$$

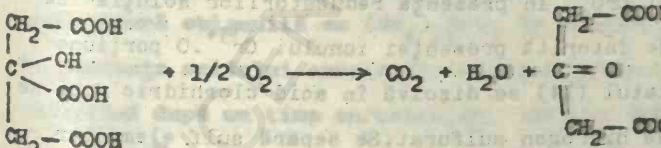
$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + CH_3COO^-) = CH_3COOH + (Na^+ + Cl^-)$$

Tartratul acid de potasiu este uşor solubil în acizi minerali, în alcalii şi în carbonaţi alcalini.

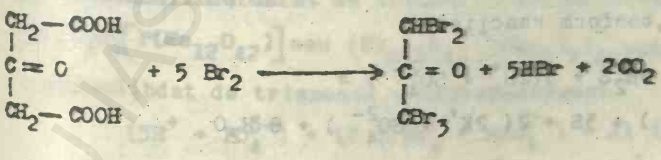
Precipitatul obţinut,dizolvat în hidroxid de amoniu, formează în prezenţa azotatului de argint oglindă de argint pe pereţii eprubetei în care se face experienţa.Deoarece şi anionul AsO_3^{3-} se comportă la fel,este necesară îndepărtarea lui din soluţie cu hidrogen sulfurat în mediu acid.Deoarece sulfiţii şi tiosulfaţii împiedică formarea oglinzii de argint aceştia trebuie îndepărtaţi în prealabil prin fierbere cu acid azotic.

Identificarea ionului citrat ($H_5C_6O_7^{3-}$)

O porţiune din soluţia (13) se tratează cu puţin acid sulfuric sau azotic,se adaugă cîteva picături de soluţie de permanganat de potasiu 0,1 N,se încălzeşte la 30-40°C şi apoi se tratează cu apă de brom saturată.Se formează un precipitat alb,cristalin de pentabrom acetonă.



acid acetondicarboxilic.



IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA A IV-a

(IO_4^-, $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, PO_4^{3-})

Identificarea anionului periodat (IO_4^-)

Intr-o cantitate mică din soluţia acetică (13) se adaugă azotat de argint. Se formează un precipitat alb de periodat de argint, care la fierbere se colorează în brun-negru şi se dizolvă în acid azotic (spre deosebire de iodat).

$$IO_4^- + (Ag^+ + NO_3^-) = AgIO_4 + NO_3^-$$

Identificarea anionului tiosulfat ($S_2O_3^{2-}$)

O porţiune mică din precipitatul (14) se dizolvă în acid clorhidric diluat, soluţia obţinută se neutralizează şi apoi se tratează cu soluţie de iod. Imediat, odată cu formarea tetrationatului, se produce decolorarea.

$$(2Na^+ + S_2O_3^{2-}) + I_2 = (2Na^+ + S_4O_6^{2-}) + 2(Na^+ + I^-)$$

Identificarea anionului cromat (CrO_4^{2-}).

Anionii CrO_4^{2-} şi $Cr_2O_7^{2-}$ se identifică o dată cu cationii grupei sulfurii de amoniu, în urma reducerii lor la ionul Cr^{3+}. In absenţa unor reducători, soluţia este galbenă, ceea ce indică prezenţa anionului CrO_4^{2-}. In prezenţa reducătorilor soluţia se colorează în verde datorită prezenţei ionului Cr^{3+}. O porţiune mică din precipitatul (14) se dizolvă în acid clorhidric apoi se trece un curent de hidrogen sulfurat. Se separă sulf elementar, iar culoarea soluţiei trece de la galben la verde, datorită formării ionului Cr^{3+}, conform reacţiei:

$$2(2K^+ + CrO_4^{2-}) + 3H_2S + 5(2H^+ + SO_4^{2-}) =$$
$$= (2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-}) + 3S + 2(2K^+ + SO_4^{2-}) + 8H_2O$$

Anionul CrO_4^{2-} în mediu acid, trece în $Cr_2O_7^{2-}$, care se poate identifica prin formarea acidului percromic de culoare albastră, în prezenţa apei oxigenate.

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 7H_2O_2 = 2\ H_3CrO_8 + 5\ H_2O$$

Acidul percromic nefiind stabil în soluţie apoasă, se descompune uşor la temperatura camerei :

$$2\ H_3CrO_8 + 6H^+ = 2\ Cr^{3+} + 6\ H_2O + 5\ O_2$$

Culoarea albastră a păturii organice, obţinută prin extracţie cu eter, se menţine mai mult timp.

Anionul CrO_4^{2-} se mai poate identifica prin reacţia cu azotat de argint. Apare un precipitat roşu-cărămiziu de cromat de diargint, insolubil în acid acetic, solubil în acid azotic şi amoniac.

$$2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$$

Identificarea anionului PO_4^{3-} cu molibdat de diamoniu

Identificarea anionului fosfat se face într-o porţiune mică din soluţia (13).

Această reacţie de identificare se bazează pe faptul că acidul ortofosforic, H_3PO_4, în soluţie apoasă reacţionează la temperatură obişnuită cu $(NH_4)_2MoO_4$ în soluţie, adăugat în exces, în prezenţa acidului azotic (în soluţie puternic azotică), rezultînd după un timp oarecare, sau imediat prin uşoară încălzire, (la $t^o > 70^o$, reacţia decurge rapid), un precipitat galben cristalin de dodecamolibdofosfat de triamoniu-tetrahidrogen $(NH_4)_3H_4[P(Mo_{12}O_{42})]$ sau $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, numit uzual fosfomolibdat de triamoniu - tetrahidrogen:

$$(3H^+ + PO_4^{3-}) + 12\ (2NH_4^+ + MoO_4^{2-}) + 21\ (H^+ + NO_3^-) =$$
$$= 21(NH_4^+ + NO_3^-) + (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 10\ H_2O$$

In realitate, precipitatul conţine încă 4 molecule de [illegible], care hidratează cei patru ioni H^+ din sfera exterioară a complexului, formînd 4 ioni de hidroniu. Din această cauză formula complexului respectiv este de fapt:

$(NH_4^+)_3 (H_3O^+)_4\left[P(Mo_2O_7)_6\right]^{7-}$, iar denumirea sa, conform regulilor elaborate de I.U.P.A.C., este dodecamolibdofosfat de triamoniu-tetrahidroniu. Fenomenul are loc şi în cazul anionului AsO_4^{3-} (fig. 210), care reacţionează de asemenea cu molibdatul de amoniu. Dacă în soluţie se găseşte şi anionul arseniat (AsO_4^{3-}), se îndepărtează arsenul prin precipitare cu hidrogen sulfurat, apoi soluţia rămasă în urma filtrării se evaporă la sec şi se încearcă prezenţa anionului PO_4^{3-} prin reacţia de mai sus.

Precipitatul de dodecamolibdofosfat de triamoniu-tetrahidroniu este solubil în hidroxizi alcalini şi de amoniu, precum şi în fosfaţi alcalini în mare exces. Reacţia se poate executa de asemenea cu o cantitate mică de extract carbonic.

Identificarea anionului arseniat (AsO_4^{3-})

Reacţia se face într-o porţiune din soluţia (13) cu azotat de argint sau cu hidrogen sulfurat în mediu acid. În primul caz are loc reacţia:

$$(3Na^+ + AsO_4^{3-}) + 3(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_3AsO_4 + 3(Na^+ + NO_3^-)$$

Se formează arseniatul de triargint brun - roşcat, solubil în acizi şi amoniac.

Hidrogenul sulfurat precipită la cald, în soluţie puternic clorhidrică pentasulfura de diarsen de culoare galbenă.

$$(3H^+ + AsO_4^{3-}) + 5(H^+ + Cl^-) = (As^{5+} + 5Cl^-) + 4\,H_2O$$

$$2(As^{5+} + 5\,Cl^-) + 5\,H_2S = As_2S_5 + 10(H^+ + Cl^-)$$

Identificarea ionului arsenit (AsO_3^{3-}).

Intr-o porţiune din soluţia (13), se adaugă azotat de argint. Se separă un precipitat galben de arsenit de trisrgint.

$$(3Na^+ + AsO_3^{3-}) + 3(Ag^+ + NO_3^-) = Ag_3AsO_3 + 3(Na^+ + NO_3^-)$$

Precipitatul este solubil în acid azotic diluat şi în amoniac.

IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA A V-a

Din această grupă fac parte anionii: NO_3^-, ClO_3^-, $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^-, ClO_4^-.

Anionii din această grupă se identifică din soluţia (4), prin reacţii specifice.

Identificarea anionului clorat (ClO_3^-)

Se procedează în felul următor: în prezenţa hidroxidului de potasiu se adaugă o granulă de zinc, soluţia se acidulează cu acid azotic şi apoi se tratează cu câteva picături dintr-o soluţie de azotat de argint.

$$(K^+ + ClO_3^-) + 6(K^+ + OH^-) + 3\,Zn = (K^+ + Cl^-) + 3(2K^+ + ZnO_2^{2-}) + 3H_2O$$

$$(K^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgCl + (K^+ + NO_3^-)$$

Apare un precipitat alb brînzos de clorură de argint, în urma reducerii anionului ClO_3^- la anionul Cl^-.

O altă reacţie de identificare a anionului ClO_3^- constă în oxidarea iodurii la iod elementar.

$$(K^+ + ClO_3^-) + 6(K^+ + I^-) + 6(H^+ + Cl^-) = 3\,I_2 + 7(K^+ + Cl^-) + 3H_2O$$

Iodul se recunoaşte prin adăugarea unei soluţii de amidon care devine albastră.

Identificarea anionului perclorat (ClO_4^-)

Se poate face cu o soluţie de clorură de potasiu.

Se obţine un precipitat alb,cristalin de clorat de potasiu,greu solubil în apă şi acizi minerali.

$$(Na^+ + ClO_4^-) + (K^+ + Cl^-) = KClO_4 + (Na^+ + Cl^-)$$

Identificarea anionului permanganat (MnO_4^-)

In mersul sistematic al analizei cationilor, anionul MnO_4^- poate fi întîlnit la grupa hidrogenului sulfurat prin decolorarea soluţiei cu formarea ionului Mn^{2+}, care se separă şi se identifică în grupa sulfurii de amoniu.

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2S + 6\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ S + 8\ H_2O$$

Identificarea ionului MnO_4^- se poate realiza prin reacţia cu aldehidă formică în mediu alcalin.

$$2\ MnO_4^- + H\text{-}C\lesssim^{H}_{O} + 2\ OH^- = 2MnO_4^{2-} + HCOOH + H_2O$$

Datorită formării anionului manganat, culoarea violet a soluţiei trece în verde-smarald.

Identificarea anionului azotat (NO_3^-)

Pentru identificarea anionului azotat, NO_3^-, se poate folosi reacţia în care se formează un inel brun de sulfat de fer şi nitrozil $(Fe(SO_4)_x(NO)_y$.

Inainte de a începe experienţa, trebuie îndepărtat complet ionul carbonat din extractul carbonic, deoarece în mediul acid se pune în libertate CO_2, care deranjează reacţia (pg. 243).

Experienţa pentru identificarea anionului azotat se execută după cum urmează:

Intr-o eprubetă se introduc cu o pipetă 1-3 ml soluţie de analizat (4). Se răceşte bine eprubeta într-un curent de apă şi apoi se lasă să se prelingă pe peretele interior al acesteia un volum egal de H_2SO_4 conc. Eprubeta trebuie răcită din nou. (Nu se amestecă). Intre stratul inferior de H_2SO_4 şi stratul superior

de soluţie se formează o limită de separaţie distinctă.Eprubeta se lasă în stativ.Intre timp se prepară într-o altă eprubetă 1-3 ml soluţie concentrată de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,care se răceşte şi se toarnă încetul cu încetul prin scurgere pe peretele interior al primei eprubete.Au loc reacţiile (a) şi (b).La limita de separaţie dintre cele două lichide de densităţi diferite apare un inel brun format din complexul numit sulfat de fer şi nitrozil,$(FeSO_4)_x(NO)_y$, care ia naştere în reacţia de complexare (c).

Au loc reacţiile:

a) $2M^{I}NO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + M^{I}_2SO_4$

b) $2HNO_3 + 3H_2SO_4 + 6FeSO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$

c) $y\,NO + x.FeSO_4 = (FeSO_4)_x(NO)_y$

Pentru a pune în evidenţă ionul NO_3^-, la o porţiune mică din soluţia (4) se adaugă hidroxid de sodiu şi zinc metalic; la încălzirea soluţiei are loc o degajare abundentă de amoniac, care se recunoaşte după miros.Are loc reacţia:

$$(Na^+ + NO_3^-) + 4\,Zn + 7(Na^+ + OH^-) = NH_3 + 4(2Na^+ + ZnO_2^{2-}) + 2H_2O$$

IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA A VI-a

Din această grupă fac parte anionii SO_4^{2-}, F^- etc.

Identificarea anionilor din această grupă se face în precipitatul (7),care conţine sărurile de bariu insolubile ale acizilor respectivi.

Identificarea anionului sulfat (SO_4^{2-})

Identificarea acestui anion se face într-o porţiune mică din precipitatul (7) prin reacţia heparului.Pentru aceasta se amestecă cu carbonat de disodiu în părţi egale,iar amestecul respectiv se calcinează pe cărbune pînă la obţinerea unui reziduu

care nu se mai schimbă prin încălzire.Acest reziduu se aduce pe o lamă de argint umezită cu apă.După un timp,pe lama de argint apare o pată neagră,datorită formării sulfurii de diargint. Au loc următoarele reacţii:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + 2Ag + H_2O + 1/2\ O_2 = Ag_2S + 2NaOH$$

De altfel anionul SO_4^{2-} poate fi pus în evidenţă în soluţie, prin reacţia de precipitare cu o soluţie de diclorură de bariu.Se formează un precipitat alb de sulfat de bariu,insolubil în apă şi acizi minerali.

$$SO_4^{2-} + (Ba^{2+} + 2Cl^-) = BaSO_4 + 2Cl^-$$

Identificarea anionului F^-

Acest anion se identifică într-o porţiune mică din precipitatul (7) prin tratare cu acid sulfuric.Rezultă acidul fluorhidric care atacă sticla.

$$BaF_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HF$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$$

IDENTIFICAREA ANIONILOR DIN GRUPA A VII-a

Din această grupă face parte anionul SiO_3^{2-},etc.

Identificarea anionului silicat (SiO_3^{2-})

Deoarece acidul silicic precipită în momentul oricărei neutralizări cu acizi în cadrul analizei atît a cationilor cît şi a anionilor stînjenind astfel analiza,de aceea acidul silicic se separă la neutralizarea extractului carbonic.Precipitarea se poate produce şi sub influenţa sărurilor de amoniu,sau trecînd un curent de dioxid de carbon în soluţia unui silicat.Acidul

silicic separat poate fi pus în evidenţă cu molibdat de amoniu, în soluţie de acid azotic, cînd se formează un silicomolibdat de amoniu, greu solubil, de culoare galbenă.

$$H_2SiO_3 + 20\ HNO_3 + 12(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6] + 20\ NH_4NO_3 + 9\ H_2O.$$

ANALIZA CHIMICĂ CANTITATIVĂ

Analiza chimică cantitativă are drept scop determinarea raportului cantitativ dintre componenţii unei substanţe sau a unui amestec de substanţe.

Metodele analizei cantitative se pot clasifica în funcţie de natura lor şi în funcţie de cantitatea de substanţă utilizată în analiză. Astfel, în funcţie de natura lor există metode chimice gravimetrice şi volumetrice, precum şi metode instrumentale (fizico-chimice, fizice etc.) In funcţie de cantitatea de substanţă utilizată există metode microanalitice în care se utilizează 0,01 - 10 mg de substanţă, semimicroanalitice în care se utilizează 10-100 mg substanţă şi macrochimice în care se utilizează cantităţi mai mari de 100 mg de substanţă.

GRAVIMETRIA

Analiza gravimetrică sau gravimetria este una dintre metodele principale de analiză chimică cantitativă, în care se măsoară direct masa cu ajutorul balanţei analitice şi al cărei scop este determinarea cantitativă a constituienţilor unei substanţe pure, sau a unui amestec de substanţe.

Analiza gravimetrică constă în separarea componentului căutat sub forma unui precipitat greu solubil cu compoziţie cunoscută, din a cărui greutate se deduce, prin calcul, conţinutul componentului respectiv, în materialul de analizat.

Principalele operaţii care stau la baza analizei gravimetrice sînt următoarele : 1) pregătirea materialului (substanţei) pentru analiză şi luarea probei de analizat, 2) cîntărirea probei (substanţei) de analizat, 3) dizolvarea adică aducerea

produsului de analizat în soluţie; 4) precipitarea din soluţie 5) filtrarea şi spălarea precipitatului; 6) uscarea şi calcinarea precipitatului; 7) cîntărirea precipitatului; 8) calcularea rezultatelor din datele analitice şi interpretarea lor.

Ustensilele şi aparatura folosită pentru determinările gravimetrice trebuie să fie perfect curate. Se folosesc: pahare Berzelius, flacoane Erlenmeyer, baghete de sticlă (specifice scopului urmărit), tubuşoare de cîntărit cu dop şlefuit, sticle de ceas, creuzete de porţelan simple, creuzete filtrante cu fund poros, creuzete de platină, triunghiuri pentru calcinarea creuzetelor confecţionate din sîrmă îmbrăcată cu şamotă, sau cu tub de porţelan nesmălţuit, cleşti metalici, inele cu mufă, stative metalice, vase şi dispozitive pentru filtrare la vid, becuri de gaz etc.

Principalele operaţii folosite în analiza gravimetrică

Pregătirea materialului, (substanţelor) pentru analiză gravimetrică şi luarea probelor.

Pregătirea materialului (substanţelor) pentru analiză este condiţionată de natura acestuia şi de scopul urmărit. Cînd se urmăreşte un scop ştiinţific, (analiza se face în cadrul unei cercetări ştiinţifice) substanţa de analizat trebuie să fie pură. In acest caz, pregătirea substanţei pentru analiză constă în îndepărtarea impurităţilor, purificarea putîndu-se realiza prin: cristalizare repetată din solvenţi adecvaţi, distilare simplă sau fracţionată, extracţie cu solvenţi, sublimare etc. (v.pag. 69,85,67).

In cazul substanţelor pure, proba de analizat se cîntăreşte din însăşi substanţa respectivă.

Analiza tehnică urmăreşte obţinerea unei probe medii care să reprezinte cît se poate de exact compoziţia medie a întregii cantităţi de material.

Cînd se urmăreşte să se determine un component sau mai mulţi dintr-o materie primă, dintr-un produs de fabricaţie dintr-un aliment, dintr-un produs natural etc., se procedează la analiza materialului aşa cum se prezintă el, fără a se recurge la modificări anterioare, însă proba luată pentru analiză, trebuie să reflecte compoziţia lor medie, numindu-se de aceea şi probă medie.

Dacă materialul de analizat este lichid, deci omogen, pentru luarea probei medii lichidul respectiv se agită şi se iau probe cu pipeta sau cu alt dispozitiv special.

Dacă materialul de analizat este solid, pentru obţinerea probei medii, se iau cît mai multe porţiuni din diferite părţi ale materialului, care se sfărîmă, masa obţinută se amestecă, se pulverizează în mojar sau cu ajutorul unui alt dispozitiv, masa obţinută se amestecă şi se trece la reducerea mărimii probei, de exemplu prin metoda sferturilor. Aceasta constă în întinderea materialului pulverizat într-un strat nu prea gros în formă de pătrat, sau cerc, care se împarte apoi în patru sectoare egale. Se ia cîte o pereche de sectoare opuse, se amestecă în mojar, şi apoi se repetă operaţia pînă se obţine cca 10 g produs fin pulverizat şi omogen, constituind proba medie.

Cîntărirea probei pentru analiză

Cîntărirea probei pentru analiză se face la balanţa

analitică, iar cantitatea minimă de substanţă ce se poate lua în analiză depinde de o serie de factori: de conţinutul procentual al substanţei în componentul de analizat, de forma în care se dozează acesta, de compoziţia substanţei de analizat (dacă conţine apă de cristalizare etc.), de numărul componenţilor care se determină etc. In general, se recomandă ca proba luată în lucru să conţină aproximativ 0,1 g din componentul de determinat. Pentru metode de cîntărire a se vedea pag. 29.

Dizolvarea probei de analizat

Aducerea probei de analizat în soluţie se realizează prin: dizolvare pe cale umedă sau prin dezegregare pe cale uscată, după caz. Orice încercare de solubilizare se efectuează cu cantităţi mici de substanţă. In funcţie de agenţii chimici în care se dizolvă proba de analizat se obţin şi unele indicaţii asupra prezenţei sau absenţei anumitor compuşi. Primul solvent cu care se încearcă dizolvarea este apa distilată, la rece sau la cald. In cazul probelor greu solubile în apă rece sau caldă, se fac încercări de solubilizare cu acid clorhidric conc. (37,2 % , d = 1,19) sau diluat; cu acid fluorhidric conc. (40 %, d = 1,13) sau diluat; cu acid azotic conc. (69,8 %, d = = 1,42) sau diluat, cu acid sulfuric conc. (95,6 %, d = 1,84) sau diluat, H_3PO_4 conc. (85 %, d = 1,70) sau diluat, $HClO_4$ conc. (70-72 %, d = 1,67 - 1,70) sau diluat etc. Dacă proba de analizat nu este solubilă în unul din acizii amintiţi, se folosesc amestecuri de acizi în diverse proporţii:

3 HCl conc.+ HNO_3conc.(apa regală); HCl + HNO_3 + $HClO_4$; H_2SO_4 + HNO_3; HCl + HNO_3 etc.;

Acidul azotic "fumans" (d=1,52), fiind cel mai puternic oxidant, se întrebuinţează singur. Solubilizarea unor produşi naturali sau sintetici se mai poate efectua şi cu un amestec de acid sulfuric sau clorhidric, în prezenţa unui agent oxidant, ca brom sau apă oxigenată etc. In cazul dizolvării în acid azotic, acid percloric sau în apă de brom (în general în prezenţa unor oxidanţi), pot avea loc reacţii secundare de oxidare a unor componenţi ai substanţei de analizat ; aşa de exemplu Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+}.

Acidul percloric concentrat şi fierbinte se descompune cu degajare de oxigen:

$$4\ HClO_4 \longrightarrow 2\ Cl_2 + 2\ H_2O + 7\ O_2$$

Datorită acestui fapt, au loc explozii puternice cu substanţele organice sau cu cele uşor oxidabile existente în proba de analizat.

De aceea, folosirea acidului percloric trebuie precedată de un agent oxidant (HNO_3 conc. etc. şi la cald). Intrebuinţarea lui solicită nişe metalice cu o bună ventilaţie şi din materiale rezistente la coroziuni acide. Arsurile cu acid percloric sînt dureroase şi greu vindecabile.

De multe ori azotaţii rezultaţi, după tratarea substanţei cu HNO_3, trebuie transformaţi înainte de precipitare în cloruri, prin evaporare repetată cu acid clorhidric. Această operaţie se face astfel: după tratare cu acid azotic, se evaporă pînă la sicitate excesul de HNO_3, iar reziduul se tratează cu o cantitate foarte mică de HCl şi se evaporă din nou la sicitate; operaţia se repetă de 2-3 ori.

Dacă pentru dizolvare se folosesc acizi oxidanţi, excesul acestor acizi poate stînjeni precipitarea sau chiar o poate împiedica; de aceea înainte de precipitare trebuie să se îndepărteze acest exces prin evaporare. Se vor lua toate măsurile de precauţie necesare.

Pentru dizolvarea probei de analizat în acizi se procedează în felul următor: se tratează proba respectivă la rece, în pahar sau într-o capsulă, cu un mic exces de acid şi apoi se lasă să reacţioneze mai mult timp la temperatură obişnuită. După ce reacţia încetineşte, se încălzeşte totul pe baie de nisip sau de aer. Dizolvările cu acid fluorhidric se fac numai în capsule de platină.

Dezagregarea pe cale uscată. Dezagregarea pe cale uscată se face numai în cazul în care proba de analizat este practic insolubilă în apă sau acizi. Pentru a o transforma în produs solubil, se întrebuinţează reactivi în stare solidă. Substanţele care se folosesc pentru dezagregarea probei de analizat se numesc fondanţi.

Dezagregarea pe cale uscată constă în topirea probei de analizat în prezenţa unui fondant (sau a amestecului de fondanţi) într-un creuzet de laborator anumit (de platină, argint, nichel etc.) şi la temperaturi şi durate de încălzire bine determinate. Cantitatea de fondant întrebuinţată trebuie să fie de circa 5-6 ori mai mare decît cantitatea de probă luată în lucru.

Dezagregarea pe cale uscată se face prin încălzirea la temperaturi înalte a amestecului probei de analizat cu fondanţi. Topitura care rezultă, dacă nu este solubilă în apă, se dezagregă apoi cu acizi.

Fondantul cel mai des folosit este NaOH în pastile. Topirea se face în creuzete de argint sau de nichel, pînă la circa 500°C. In general, în timpul topirii, creuzetul trebuie să fie acoperit cu un capac, pentru a nu se pierde, prin stropire, nici o urmă de substanţă. După obţinerea topiturii, creuzetul se lasă să se răcească şi apoi se introduce cu atenţie într-un pahar sau într-o capsulă de porţelan cu apă fierbinte. După dizolvarea conţinutului creuzetului şi a urmelor de topitură de pe capacul creuzetului, se ridică cu grijă creuzetul cu o baghetă de sticlă îndoită în formă de cîrjă, se spală cu apă distilată, atît în interior cît şi în exterior, deasupra vasului în care s-a făcut dizolvarea. Dacă cantitatea de lichid este prea mare se evaporă o parte pe baia de apă, pentru ca soluţia să fie mai concentrată.

Precipitarea componentului urmărit

După aducerea probei de analizat în soluţie, se trece la separarea cantitativă (din soluţia respectivă) a componentului urmărit, prin precipitare. Prin precipitare se înţelege transformarea unei substanţe solubile (sau a unui component solubil al acesteia) într-un compus greu solubil, numit precipitat, care se depune şi care poate fi separat din mediul de reacţie prin filtrare.

In gravimetrie, separarea din soluţie a componentului urmărit, sub formă de precipitat, se realizează prin tratare cu un reactiv de precipitare adecvat, pregătit în prealabil, a cărui concentraţie, respectiv cantitate necesară pentru precipitare, se calculează pe baza ecuaţiei reacţiei respective care, schematic, poate fi reprezentată astfel:

$$mM + nR \longrightarrow MmRn$$

în care mM reprezintă numărul de molecule gram de component, iar nR reprezintă numărul de molecule gram de reactiv de precipitare.

Reactivii utilizaţi pentru obţinerea de precipitate sînt denumiţi precipitanţi.

Pentru a putea fi utilizat într-o determinare gravimetrică, precipitatul trebuie să îndeplinească anumite condiţii:

- să fie practic insolubil în mediul în care s-a format;

- să corespundă unei anumite structuri morfologice, uşor de filtrat şi spălat de impurităţi;

- să aibă o compoziţie bine definită şi stabilă, sau să se transforme într-un asemenea produs.

La precipitarea unei substanţe trebuie să se aibă în vedere următoarele:

- volumul lichidului în care se face precipitarea trebuie să fie de cel mult 100-200 ml, deoarece cantitatea de precipitat care s-ar dizolva trebuie să fie sub limita de sensibilitate a balanţei analitice, adică 0,00001 g - 0,0001 g.

- reactivul de precipitare se adaugă în picături şi sub agitare continuă, pentru a favoriza formarea unui precipitat cristalin, cu particule mari. In soluţii concentrate se obţin precipitate amorfe cu particule mici. Pentru ca precipitarea să fie cantitativă, trebuie să se adauge un exces de reactiv precipitant de circa 10 % (dacă metoda nu dă alte indicaţii), însă cu multă precauţie, pentru că în unele cazuri un exces prea mare de reactiv poate duce la dizolvarea parţială a precipitatului.

De obicei, în descrierea metodelor de determinare gravimetrică sînt indicate şi condiţiile în care se face precipitarea, condiţii care au fost stabilite pe baza studiului influenţei diferiţilor factori asupra determinării respective (temperatura, ordinea şi concentraţia în care trebuiesc adăugaţi reactivii de precipitare, viteza de precipitare etc.) şi care trebuie respectate întocmai, pentru a se evita unele erori.

In funcţie de condiţiile de lucru (temperatura, natura reactivilor etc.) se deosebesc: precipitarea la temperatură normală şi în soluţii fierbinţi, precipitarea cu gaze şi precipitarea din soluţie omogenă.

Precipitarea la temperatură normală şi în soluţii fierbinţi

După aducerea probei în soluţie, se procedează la pregătirea soluţiilor de reactivi necesare precipitării, a căror concentraţie a fost calculată în prealabil. Cîntărirea substanţelor în acest scop se poate face cu ajutorul balanţelor tehnice.

Precipitarea este bine să se facă la cald bineînţeles, dacă metoda permite acest lucru pentru a favoriza formarea cristalelor mari, pentru a determina aglomerarea precipitatului, în cazul precipitatelor amorfe, iar în cazul precipitatelor coloidale pentru a favoriza coagularea.

Precipitatele formate din cristale mari se filtrează şi se spală mai uşor. Cu cît cristalele sînt mai mari, cu atît suprafaţa totală de contact cu mediul în care s-a făcut precipitarea este mai mică şi în consecinţă posibilitatea de a absorbi componenţi străini din soluţie, adică de a se impurifica,

este mai mică. Din aceeaşi cauză este mai mică şi posibilitatea de solubilizare a precipitantului.

Modul de lucru. Volumul soluţiei de reactiv necesar precipitării se măsoară cu un cilindru gradat, cu o pipetă sau cu o biuretă. Dacă precipitarea se face la cald, soluţia substanţei care trebuie precipitată se încălzeşte fie direct la flacăra unui bec de gaz, fie pe o baie de apă, iar reactivul se adaugă cu pipeta picătură cu picătură. Mai comod este însă folosirea unei biurete (fig. 21). Dacă şi soluţia reactivului de precipitare trebuie să fie caldă, atunci, după ce a fost măsurată, se încălzeşte şi apoi se foloseşte pentru precipitare.

Practic, precipitarea se poate executa astfel: vasul cu reactivul de precipitare se ţine în mîna stîngă, iar cu dreapta se ţine bagheta, cît mai aproape sau chiar implîntată cu capătul în soluţia probei de analizat. Precipitantul se toarnă cu atenţie de-a lungul baghetei, pentru a evita ca picături din soluţia de analizat să sară pe pereţii vasului sau chiar afară. După fiecare porţiune de reactiv adăugat, soluţia se agită cu bagheta pentru a se obţine o repartiţie uniformă a acestuia. Pentru o precipitare cantitativă este necesar să se adauge un exces de reactiv, însă nu prea mare, pentru că în unele cazuri excesul de reactiv duce la reacţii secundare între reactiv şi precipitatul format, solubilizîndu-l. In alte cazuri însă, de exemplu la determinarea ionului calciu cu oxalat de diamoniu, sau a ionului bariu cu acid sulfuric, excesul de reactiv nu deranjează, putînd fi îndepărtat complet, prin simpla uscare sau calcinare a precipitatului.

Se verifică apoi dacă precipitarea este completă. Pentru aceasta, după ce s-a depus precipitatul, în soluţia limpede de deasupra, se adaugă cu atenţie (pentru a nu tulbura soluţia) câteva picături de reactiv. Dacă precipitarea n-a fost completă, în jurul picăturilor de reactiv, apare o tulbureală sau un precipitat. In acest caz se mai adaugă reactiv şi soluţia se agită.

După terminarea precipitării, paharul se lasă puţin în repaos, pentru ca precipitatul să se aglomereze sau, după caz, se lasă mai mult timp, ca să îmbătrînească. In acest timp se recomandă ca paharul să fie acoperit cu o sticlă de ceas, pentru a evita impurificarea conţinutului cu praf sau cu alte corpuri străine.

Observaţii. Timpul de aglomerare se poate micşora, dacă soluţia se încălzeşte şi se agită energic, bineînţeles dacă metoda de analiză prevede acest lucru, indicînd totodată temperatura şi timpul necesar.

Dacă determinarea se face sub forma sărurilor de argint (halogenurilor), vasul cu soluţia de analizat se învelește cu o hîrtie neagră, întrucît se indică precipitarea să nu se execute la lumină directă.

Pentru a micşora solubilitatea precipitatului, dacă este permis, se adaugă soluţiei în care se face precipitarea, un electrolit cu un ion comun cu al electrolitului care urmează să fie precipitat.

In cazul precipitatelor coloidale, pentru a favoriza coagularea se adaugă, dacă este permis, un electrolit de coagulare (NH_4Cl, NH_4NO_3), iar pentru a obţine precipitate pure trebuie să se dizolve precipitatul după filtrare şi spălare şi

să se reprecipite.

Filtrarea și spălarea precipitatelor

Prin filtrare se realizează separarea în mod mecanic a precipitatului de faza lichidă. Procesul de filtrare constă din trei operații: decantare, spălare și aducerea precipitatului pe filtru.

In analiza gravimetrică, filtrarea pentru separarea precipitatului de fază lichidă, se face fie prin hîrtie de filtru cantitativă, fie prin creuzet filtrant, după caz. Deoarece precipitatele mai reține din lichidul în care se face precipitarea unele impurități, ele se spală inițial prin decantare și numai după aceea se aduc cantitativ pe filtru. Spălarea precipitatului se face cînd el este încă umed, deoarece precipitatele odată uscate, se spală foarte greu.

Filtrarea prin hîrtie de filtru cantitativă

Cînd precipitatul obținut nu suferă o reducere atunci cînd este calcinat împreună cu hîrtia de filtru, pentru filtrare se folosește hîrtia de filtru cantitativă. Se consideră filtru cantitativ, acel filtrù care la un diametru de 12 cm lasă după ardere și calcinare o cantitate de cenușă de aproximativ 0,1 mg, sau chiar 0,03 - 0,07 mg, care poate fi neglijată. Se folosește hîrtia cu pori de o anumită dimensiune, în funcție de natura precipitatului care urmează să fie reținut.

Hîrtia de filtru cantitativă este împărțită după porozitatea ei în trei categorii: a) hîrtie de filtru cu porii foarte mici pentru filtrarea precipitatelor formate din cristale mici, de exemplu sulfatul de bariu; b) hîrtie de filtru cu porii mijlocii, pentru filtrarea precipitatelor formate din

particule de dimensiuni medii ,de exemplu clorura de argint; c) hîrtie cu porii mari, pentru precipitatele coloidale de exemplu hidroxidul de fer (III).

Mărimea filtrelor se alege după cantitatea precipitatului ce urmează să fie filtrat şi nu după volumul soluţiei în care se găseşte precipitatul. Precipitatul nu trebuie să ocupe mai mult de a treia parte din capacitatea filtrului. Corespunzător diametrului rondelei de hîrtie de filtru se alege şi pîlnia.

Modul de lucru. Operaţia de filtrare poate fi începută numai după ce precipitatul s-a depus la fundul paharului. Pentru aceasta, paharul cu precipitat se înclină sprijinindu-se pe o bucăţică de lemn, astfel ca precipitatul să se adune într-un spaţiu cît mai restrîns fig.100. Bagheta se introduce cu atenţie în precipitat şi se reazemă de marginea paharului opusă ciocului acestuia (pe unde se va face filtrarea), evitîndu-se în felul acesta lipirea particulelor de precipitat de baghetă. Unghiul de înclinare al paharului trebuie să fie ales în aşa fel încît bagheta să-şi menţină echilibrul şi să nu cadă înspre ciocul paharului.

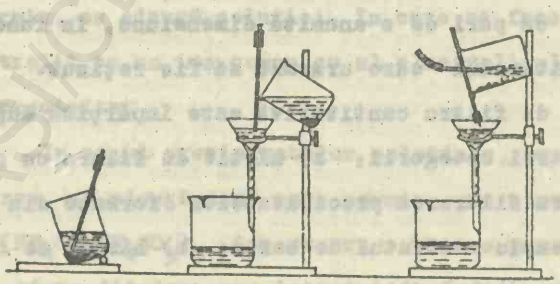


Fig.100

Filtrarea se începe prin <u>decantarea lichidului de deasupra precipitatului.</u> Pentru aceasta, paharul cu soluţia de filtrat, se ia în mîna dreaptă, iar cu stînga se scoate bagheta din soluţie lăsîndu-se picătura de pe ea pe peretele interior al paharului, în dreptul ciocului. In timpul filtrării bagheta se sprijină pe hîrtia de filtru din pîlnie, într-o parte a acesteia, la o distanţă de 10 mm de marginea superioară a hîrtiei, înălţime pînă la care trebuie turnat lichidul. Fără a schimba poziţia baghetei, se lipeşte (de fapt se atinge) ciocul paharului (în care se găseşte precipitatul) de baghetă şi, înclinînd cu atenţie paharul (pentru a nu tulbura precipitatul), se lasă să curgă lichidul pe baghetă. Cînd lichidul a ajuns în filtru la înălţimea indicată, se îndreaptă paharul lăsîndu-se ultima picătură de pe ciocul acestuia pe baghetă. Ultima picătură de pe baghetă se scurge pe hîrtia de filtru, evitîndu-se în felul acesta prelingerea picăturii de lichid pe pereţii exteriori ai paharului. Apoi paharul şi bagheta se aşează pe masă, în aceeaşi poziţie înclinată ca mai înainte.

In primele porţiuni de filtrat se verifică încă odată dacă precipitarea a fost completă, adăugîndu-se cîteva picături de reactiv, de precipitare. Se repetă apoi operaţia de decantare, pînă cînd întreaga cantitate de lichid de deasupra precipitatului a fost trecută pe hîrtia de filtru, evitîndu-se pe cît posibil trecerea precipitatului pe filtru.

Este bine ca în timpul filtrării pîlnia să nu se golească complet, deoarece pe de o parte scade viteza de filtrare, iar pe de altă parte, unele precipitate, în contact cu aerul, se pot oxida.

Dacă filtratul este tulbure (din cauza particulelor foarte fine de precipitat care au trecut prin hîrtia de filtru), atunci filtratul se trece de două-trei ori prin acelaşi filtru, pînă ce porii se astupă şi filtratul rămîne limpede.

Este contraindicat a se turna lichidul de filtrat direct în vîrful conului hîrtiei de filtru, întrucît aceasta se poate rupe.

După terminarea decantării lichidului de deasupra precipitatului, se trece la spălarea precipitatului din pahar. Este mai corect să se facă spălarea precipitatului iniţial în pahar, şi nu numai pe filtru, unde precipitatul se strînge într-o masă mai mult sau mai puţin compactă, îngreuind atît procesul de filtrare, cît şi spălarea uniformă a precipitatului.

Spălarea precipitatelor se face pentru a îndepărta substanţele străine adsorbite de precipitat. Spălarea se face cu apă distilată rece sau caldă, cu apă acidulată sau cu alte lichide de spălare, după caz.

Dacă precipitatul obţinut nu este solubil nici în apă, nici în alcool şi nici în eter, după spălarea cu apă, se spală cu alcool şi apoi cu eter. Prin spălarea precipitatului cu alcool se îndepărtează apa, iar cu eter se îndepărtează alcoolul; eterul fiind foarte volatil, se elimină uşor din masa precipitatului, prin evaporare.

Cantitatea totală de lichid folosită pentru spălare trebuie să fie cît mai mică; o spălare bună se face repetat cu cantităţi mici de lichid, care se adaugă numai după ce a trecut prin filtru porţiunea precedentă.

Spălarea se repetă, pînă cînd substanţa pe care vrem s-o eliminăm nu mai poate fi recunoscută în soluţia filtrată, cu metodele chimiei analitice calitative.

Se recomandă ca spălarea şi filtrarea să se facă în continuare, pentru a evita uscarea precipitatelor. Dacă aceasta nu este posibil datorită lipsei de timp, precipitatul trebuie să se păstreze în lichidul în care s-a format, sau dacă acesta a fost îndepărtat, se adaugă în pahar lichid de spălare, iar pîlnia şi paharul se păstrează acoperite cu o sticlă de ceas. La reînceperea filtrării, în prealabil, filtrul trebuie să se spele de 2-4 ori cu lichidul de spălare.

Lichidul care se utilizează la spălarea unui precipitat trebuie să îndeplinească anumite condiţii, dintre care fac parte următoarele:

- să nu reacţioneze cu precipitatul şi nici cu ionii adsorbiţi de precipitat;

- practic să nu aibă acţiune dizolvantă asupra precipitatului, pentru a se evita pierderile de precipitat. Cantitatea de precipitat care se dizolvă, să fie sub limita de sensibilitate a balanţei (0,1 - 0,2 mg);

- să conţină, în măsura în care acest lucru este permis, un ion comun cu agentul de precipitare, pentru a împiedica dizolvarea precipitatului în timpul spălării.

Operaţia care urmează imediat după spălare este <u>aducerea precipitatului pe filtru.</u> Se procedează astfel: se aşează bagheta pe pahar cu capătul cu cauciuc pe ciocul paharului, se prinde cu mîna stîngă sprijinind bagheta cu degetul arătător, se înclină puţin paharul, iar cu mîna dreaptă se

ţine stropitorul (piseta), din care se suflă un jet din lichidul de spălare pe pereţii paharului de jur împrejur. Se crează astfel un curent de lichid, care antrenează precipitatul, mai întîi spre ciocul paharului, apoi de-a lungul baghetei şi în cele din urmă pe filtru (fig. 62).

Particulele de precipitat care aderă la pereţii paharului se desprind cu ajutorul capătului cu cauciuc al baghetei, prin frecare. Apoi cauciucul se spală deasupra filtrului şi numai dacă precipitatul urmează să fie calcinat, se şterge cu o bucăţică de filtru de aceeaşi calitate şi se introduce în filtrul cu precipitat. Pentru a uşura desprinderea particulelor de precipitat de pe pereţii vasului, se pot adăuga 1-2 ml alcool la lichidul de spălare (dacă precipitatul nu este solubil în alcool). Particulele care nu se pot desprinde mecanic de pe pereţii paharului, se dizolvă cu un solvent adecvat şi se precipită din nou.

Filtrarea prin creuzet filtrant

Filtrarea prin creuzet filtrant se face în special în cazul în care precipitatul obţinut urmează să fie cîntărit ca atare, după o prealabilă uscare, la etuvă sau în vid, de exemplu AgCl, $BaSO_4$, HgS, combinaţii complexe, precum şi precipitatele care prin calcinare cu hîrtie de filtru pot suferi o reducere.

Creuzetele filtrante se fac din sticlă sau porţelan. Cele de sticlă sînt notate cu G de la 0 la 5 etc. Cu cît indicele este mai mare cu atît porii plăcii filtrante sînt mai mici (fig. 66). Se folosesc la filtrarea precipitatelor care sînt cîntărite după o simplă uscare la etuvă, sau în vid, fără a mai fi calcinate. Se recomandă ca înainte de filtrare, creuze-

tul filtrant să fie pregătit în aceleaşi condiţii în care urmează să fie tratat precipitatul. De exemplu, dacă precipitatul va fi spălat cu apă , va fi uscat la etuvă la 105°C sau va fi spălat cu alcool şi eter, şi apoi uscat în vid, creuzetul filtrant gol va trebui pregătit în aceleaşi condiţii.

Creuzetele filtrante de sticlă se pot încălzi numai pînă la 300°C, iar cele de porţelan se pot calcina şi într-un cuptor electric.

Creuzetele de porţelan (fig.66 b) sînt notate de obicei cu A_1, A_2, B_1, B_2 etc. Cele notate cu indicele 1 au placa filtrantă cu porii mai mici decît creuzetele notate cu indice 2.

Inainte de începerea filtrării, creuzetul filtrant se cîntăreşte gol, se usucă sau se calcinează (după caz) pînă la greutate constantă.

Pentru filtrare, creuzetul filtrant se fixează cu ajutorul unui inel de cauciuc într-o pîlnie de sticlă cilindrică (fig. 101), la care se adaptează un vas (flacon) de vid, cu ajutorul unui dop de cauciuc.

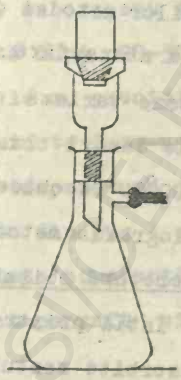


Fig.101

Creuzetul filtrant se montează astfel, încît fundul acestuia să depăşească cu circa 0,5 cm inelul de cauciuc. Pentru filtrarea prin creuzet filtrant sînt valabile aceleaşi reguli descrise la filtrarea prin hîrtie de filtru (v.fig.51)..

Pentru a evita înfundarea creuzetelor, mai ales cînd precipitatul

este fin, în timpul filtrării trompa nu se deschide decît puţin în aşa fel ca depresiunea să fie cît mai mică faţă de presiunea atmosferică, iar soluţia să picure încet.

In timpul filtrării şi spălării pe creuzet filtrant, precipitatul trebuie să se menţină umed şi numai după terminarea spălării se aspiră bine la trompă ultimile picături de lichid. După terminarea filtrării, se întrerupe legătura cu apa de la robinet prin scoaterea tubului de cauciuc de la vasul de vid, apoi se scoate creuzetul din inelul de cauciuc, se şterge cu o cîrpă moale care nu lasă scame şi se procedează la uscarea sau calcinarea precipitatului, după caz.

Uscarea precipitatelor

Prin uscarea precipitatelor se înţelege, în general, operaţia de îndepărtare prin volatilizare a urmelor de solvent, care au rămas eventual de la spălare. Timpul de uscare depinde de natura precipitatului şi de cantitatea de precipitat.

Uscarea precipitatelor supuse direct cîntăririi. Uscarea precipitatelor care, conform indicaţiilor metodei de lucru şi funcţie de natura lor pot fi cîntărite ca atare, fără a fi nevoie de calcinare, se face la temperaturi care variază între temperatura obişnuită şi 200°C, iar în unele cazuri la temperaturi mai înalte, care însă nu depăşesc 500°C. De obicei, această temperatură este indicată în bibliografia metodei respective. Uscarea precipitatelor la temperatură obişnuită se face în curent de aer uscat trecut mai întîi printr-un tub cu clorură de calciu anhidră, unde sînt absorbite resturile de umiditate.

Uscarea precipitatelor în vid se practică atunci cînd filtrarea s-a făcut pe creuzet filtrant şi, prin urmare, precipitatul nu va mai fi calcinat (transformat în alte substanţe). In acest caz după spălarea cu alcool şi cu eter (cînd precipitatul nu este solubil în aceşti solvenţi), creuzetul se usucă mai întîi prin tragere la trompă, apoi în exicator de vid timp de 20-30 de minute, după care se cîntăreşte. Operaţia se repetă pînă la greutate constantă. Diferenţa între greutatea creuzetului gol şi greutatea creuzetului cu precipitat reprezintă cantitatea de precipitat obţinută.

Uscarea precipitatelor la temperaturi cuprinse între 30° şi 200°C se face în etuvă electrică cu temperatură reglabilă timp de 1-2 ore, după natura chimică şi cantitatea de precipitat. Uscarea se face la temperatură constantă indicată (110°, 120° etc.). Dacă se lucrează cu creuzet filtrant atunci, înainte de filtrare, creuzetul gol trebuie să fie uscat la aceeaşi temperatură şi apoi cîntărit pînă la greutate constantă. In general, un creuzet filtrant de porţelan ajunge la greutate constantă după 20-30 de minute de încălzire la 110°C, iar creuzetele cu precipitat după 1-2 ore de încălzire. Apoi se ţin 15 minute într-un exicator cu $CaCl_2$ anhidră, pentru răcire pînă la temperatura camerei de balanţă şi se cîntăreşte. Se încălzesc din nou 1 oră, operaţie care se repetă pînă se ajunge la greutate constantă. In etuvă, creuzetul filtrant nu se aşează direct pe raft ci pe o sticlă de ceas sau într-un cristalizor.

Dacă filtrarea s-a făcut pe hîrtie de filtru cantitativă, aceasta trebuie tratată în prealabil în aceleaşi condiţii.

Intrucît hîrtia de filtru uscată este foarte higroscopică, cîntărirea acesteia trebuie făcută într-o fiolă de cîntărire cu dop rodat, care se încălzeşte în etuvă şi se răceşte în exicator cu capacul puţin deschis, împreună cu hîrtia de filtru.

Deoarece rezultatele obţinute prin această metodă nu sînt concordante şi reproductibile decît în linii mari, această metodă este folosită rar.

Uscarea precipitatelor supuse calcinării. Înainte de calcinare, precipitatele gelatinoase precum şi alte precipitate care conţin o cantitate mare de apă trebuie uscate. Uscarea lor se face parţial sau complet, fie direct în pîlnie, fie în creuzetul în care urmează să fie calcinate. In primul caz, pîlnia cu hîrtie de filtru şi cu precipitat se acoperă cu o hîrtie de filtru calitativă, prevăzută cu găuri făcute cu un ac şi ale cărei margini se îndoaie peste pîlnie. Apoi, pîlnia se introduce într-o etuvă cu o temperatură de 60-70°C, unde se lasă timp de circa 30 de minute, după care se scoate şi se pregăteşte, pentru calcinare.

Dacă, din motive neprevăzute, lucrarea trebuie întreruptă, hîrtia de filtru cu precipitat se strînge şi se pune în creuzetul în care urmează să se facă calcinarea (cînd gazele de ardere ale hîrtiei sau cărbunele rezultat din arderea hîrtiei nu influenţează asupra compoziţiei precipitatului) şi se păstrează în exicator pînă la reluarea lucrului. Hîrtia de filtru cu precipitat, strînsă ca mai sus, se aşează în creuzetul adus în prealabil la greutate constantă, se introduce într-o etuvă, unde se lasă 30 de minute, la o temperatură convenabilă (pînă la 100°C), după care se calcinează.

Calcinarea precipitatelor

Se recurge la calcinarea precipitatelor atunci cînd ele nu au o compoziţie bine definită sau constantă. Calcinarea se face la temperaturi între 500-1200°C, cauzînd de obicei transformări chimice ale precipitatului.

Cînd filtrarea se face pe hîrtie de filtru, iar precipitatul urmează să fie calcinat, se ţine seama de faptul dacă acesta este sau nu redus sub acţiunea gazelor de ardere sau a carbonului din hîrtia de filtru. In funcţie de proprietăţile chimice ale precipitatelor şi de reacţiile care au loc la calcinare, precipitatele necesită sau nu necesită o uscare prealabilă, sau calcinarea trebuie făcută în condiţii speciale.

Calcinarea precipitatelor umede

Precipitatele care nu se reduc sub acţiunea gazelor rezultate la arderea hîrtiei de filtru sau a carbonului din hîrtia de filtru, se pot calcina "umede", nefiind necesară o prealabilă uscare a precipitatului şi a filtrului.

Pentru aceasta, se scoate filtrul cu precipitat din pîlnie: se desprind marginile filtrului cu o pensetă curată şi se împing spre mijlocul pîlniei din mai multe părţi, ca să acopere precipitatul. Tot cu penseta se ridică filtrul astfel strîns şi se introduce într-un creuzet de porţelan cu vîrful conului în sus şi cît mai strîns, pentru ca în timpul arderii şi transformării în cenuşă, precipitatul să vină cît mai puţin în contact cu pereţii creuzetului. In felul acesta se evită lipirea precipitatului umed pe pereţii creuzetului, deoarece apare posibilitatea ca în timpul arderii acesta să se combine cu glazura creuzetului. Dacă prin spălare neatentă, pe pereţii

pîlniei rămîne puţin precipitat, acesta se ia cu o bucăţică de hîrtie de filtru cantitativă umezită cu apă distilată şi se introduce în creuzet.

Precipitatele filtrate pe hîrtie de filtru pot fi aduse la greutate constantă la o temperatură mai înaltă, după ce s-a ars filtrul şi s-a transformat în cenuşă.

Pentru a se arde mai uşor cărbunele din filtru, cu ajutorul unei pensete sau a unui cleşte special, creuzetul se aşează înclinat pe un triunghi de calcinare îmbrăcat cu porţelan, aşezat pe un inel prins într-un stativ (fig. 102), la o înălţime convenabilă (de circa 10 cm) deasupra flăcării unui bec. Astfel se formează un curent de aer care circulă în interiorul creuzetului, iar ulterior cărbunele din hîrtia de filtru arde mai uşor; treptat creuzetul trebuie rotit. Pentru ca flacăra să nu fie abătută de curenţii de aer, se înconjoară cu un cămin metalic ce se fixează la bec cu un şurub (fig.102). La început flacăra becului trebuie să fie foarte mică, pentru ca filtrul cu precipitat să se usuce treptat, la o temperatură nu prea mare. Pe măsură ce uscarea filtrului cu precipitat progresează, se măreşte flacăra becului, iar inelul se coboară treptat mai jos pînă cînd filtrul începe să se carbonizeze. Totuşi nici acum flacăra nu trebuie să fie mare, deoarece carbonizarea

Fig.102

trebuie să se facă lent şi la o temperatură cît mai joasă posibilă. Cînd nu se mai dezvoltă vapori sau fum, se ridică treptat temperatura la valoarea necesară calcinării şi se menţine astfel pînă la terminarea calcinării. La început, flacăra becului se menţine destul de mică însă trebuie să atingă cu vîrful ei oxidant fundul creuzetului; apoi se măreşte, încît flacăra oxidantă să înconjoare pereţii creuzetului.

După ce tot cărbunele a ars şi filtrul s-a transformat în cenuşă, în unele cazuri metoda indică să se acopere creuzetul cu un capac încălzit în prealabil (pentru a nu se sparge) şi se continuă calcinarea. Temperatura şi durata calcinării depinde de natura precipitatului şi sînt indicate în metodele dozării.

După ce calcinarea s-a terminat se dă flacăra la o parte, se lasă creuzetul să se răcească puţin, pînă ce dispare culoarea roşie a creuzetului apărută în timpul calcinării şi, fără să se scoată capacul (cînd este cazul), se introduce în exicator pentru 20-30 de minute, ca să se răcească la temperatura camerei de balanţe.

Calcinarea se poate face la un bec Bunsen sau Teclu, cu un suflător electric, sau în cuptor electric.

Temperatura şi durata calcinării depind de natura precipitatului, fiind foarte diferite de la un precipitat la altul. De aceea, trebuie să se respecte întocmai indicaţiile din metoda de dozare.

Calcinarea se repetă pînă se ajunge la greutate constantă şi se consideră terminată atunci cînd ultimile două cîntăriri diferă una de alta cu maximum 0,0002 - 0,0003 g. In-

cepînd cu a doua cîntărire a creuzetului cu precipitat recalcinat, se pun întîi greutăţile pe balanţă şi apoi se scoate creuzetul din exicator.

Calcinarea precipitatelor uscate

Cînd precipitatul suferă transformări sub acţiunea gazelor rezultate din arderea hîrtiei de filtru, este indicat ca filtrarea să se facă în creuzet filtrant. Dacă totuşi se filtrează pe hîrtie de filtru cantitativă, atunci, înainte de calcinare, filtrul se va arde după o prealabilă uscare. In acest caz, după uscarea precipitatului şi a hîrtiei de filtru şi după ce pîlnia s-a răcit, se scoate din ea hîrtia şi precipitatul astfel: se răstoarnă pîlnia pe o hîrtie lucioasă,neagră, pentru precipitate albe, sau albă pentru precipitate colorate, apoi pîlnia se ridică, filtrul rămînînd pe hîrtia lucioasă cu vîrful conului în sus; se strînge uşor între degete conul hîrtiei de filtru pentru ca să se desprindă precipitatul şi apoi se întoarce uşor, lăsînd precipitatul să cadă pe hîrtie. Se strînge precipitatul la un loc cu ajutorul unei pene degresate sau cu ajutorul unei pensule ,şi apoi se acoperă cu pîlnia sau cu o sticlă de ceas. Hîrtia de filtru cu urmele de precipitat care au mai rămas pe ea, se răsuceşte uşor pentru a nu se rupe fiind uscată ((de aceea nu trebuie uscată prea tare) şi, ţinînd-o cu un cleşte deasupra creuzetului, se aprinde şi se lasă să ardă, astfel ca cenuşa şi resturile de precipitat să cadă în creuzet, care se încălzeşte cu o flacără mică. Se continuă încălzirea pînă la calcinarea completă a cenuşii. După ce creuzetul se răceşte puţin se introduce precipitatul de pe hîrtia lucioasă , cu ajutorul penei (pensulei) şi se calci-

nează la temperatura indicată de metoda respectivă, cu multă atenţie şi urmărind transformările din creuzet.

Dacă filtrarea s-a făcut printr-un creuzet filtrant care nu poate fi încălzit direct în flacără, acesta se calcinează numai după ce a fost introdus într-o capsulă de porţelan nesmălţuită, specială.

Calcularea rezultatelor analizei gravimetrice.

Calculul analizei directe. In analiza gravimetrică, precipitatele având o compoziţie cunoscută, este posibil ca din greutatea lor şi din aceea a probei de analizat (de la care s-a plecat), să se poată determina conţinutul procentual al componentului dozat. Detaliile sînt date la fiecare exemplu de determinare gravimetrică.

Dozarea gravimetrică a unor ioni

Magneziul este foarte răspîndit în natură, însă numai sub formă de combinaţii simple sau complexe în regnul mineral, vegetal şi animal.

In scoarţa pămîntului, se găseşte sub formă de carbonaţi, fosfaţi, halogenuri, sulfaţi, silicaţi, baraţi etc. Apele unor izvoare minerale amare, conţin săruri solubile de magneziu, în special $MgSO_4.7H_2O$.

In clorofilă (care este compusul chelat verde al plantelor), ionul de magneziu Mg^{2+} este generator de complex. Combinaţii ale magneziului se găsesc în alge, ciuperci, ferigi, în fuchs sau alte plante fosile şi în toate ţesuturile animale.

Dozarea gravimetrică a cationului Mg^{2+} şi a anionului PO_4^{3-}

Cationul Mg^{2+} este precipitat dintr-o soluţie amonia-

cală a unei sări de magneziu cu ajutorul unei soluţii de hidrogenofosfat de diamoniu $(NH_4)_2HPO_4$. Ca produs principal al reacţiei, rezultă fosfat de magneziu-amoniu, care se separă sub formă de precipitat alb, cristalin.

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH + 5\ H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + 2NH_4Cl$$

Prin calcinare, fosfatul de magneziu-amoniu se transformă în pirofosfat de dimagneziu $Mg_2P_2O_7$:

$$2\ MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + 13\ H_2O$$

Precipitarea din soluţia în care se află Mg^{2+} se face la temperatura obişnuită în prezenţa amoniacului şi a sărurilor de amoniu.

Pentru ca precipitarea să fie cantitativă, adică toţi cationii Mg^{2+} din soluţie să reacţioneze cu $(NH_4)_2HPO_4$, trebuie respectate indicaţiile privind cantităţile necesare de reactivi. In caz contrar, fie că precipitarea nu este cantitativă, fie că nu are loc. De exemplu, o cantitate de săruri de amoniu în exces, împiedică precipitarea.

Se pot face erori în minus atunci cînd:

- cantitatea de amoniac introdusă în soluţie este în exces, iar cantitatea de săruri de amoniu este insuficientă, deoarece în acest caz, pe lîngă $MgNH_4PO_4$, se formează şi difosfat de trimagneziu, $Mg_3(PO_4)_2$.

Se pot face erori în plus atunci cînd:

- cantitatea de amoniac introdusă în soluţie este insuficientă iar cea de săruri de amoniu este în exces, deoarece, în acest caz, pe lîngă $MgNH_4PO_4$, se formează şi bisfosfat de magneziu tetraamoniu. $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$.

Erorile menţionate, sînt determinate prin faptul că se formează şi alţi fosfaţi care pot fi mai bogaţi sau mai săraci în magneziu în comparaţie cu $MgNH_4PO_4$, prin a căror calcinare rezultă alţi produşi diferiţi de $Mg_2P_2O_7$.

Modul de lucru. Intr-un pahar Berzelius de circa 500 ml. conţinînd în jur de 150 ml soluţie a unei sări de magneziu (preparată prin dizolvarea a 0,2 - 0,3 g sare de magneziu în aproximativ 150 ml apă distilată), se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină ca indicator şi 20-25 ml din soluţia de precipitant, $(NH_4)_2HPO_4$, picătură cu picătură, amestecînd continuu soluţia cu o vergea de sticlă. Apoi conţinutul paharului Berzelius, se încălzeşte cîteva minute la fierbere pe o sită de azbest, amestecînd continuu soluţia cu vergeaua de sticlă.

După ce soluţia s-a mai răcit se adaugă în porţiuni mici o soluţie 1 n de amoniac, sub agitare continuă, pînă la colorarea soluţiei în roz pal, pH-ul acesteia fiind cuprins între 9 şi 10. La amestecarea soluţiei, vergeaua de sticlă nu trebuie să atingă suprafaţa interioară a paharului, pentru a evita în felul acesta formarea pe suprafaţa atinsă a cristalelor de $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ care sînt foarte greu de îndepărtat.

După ce se constată că precipitarea s-a terminat (adăugînd o picătură de precipitant într-o cantitate mică de soluţie, aceasta nu trebuie să se tulbure) şi după răcirea conţinutului paharului la temperatura camerei, se adaugă încă circa 50 ml dintr-o soluţie concentrată de amoniac.

Pentru maturarea precipitatului, adică pentru ca cristalele acestuia să crească suficient de mari, precipitatul maturat filtrîndu-se mult mai uşor, se recomandă ca filtrarea

să se efectueze a doua zi, sau, paharul respectiv acoperit cu o sticlă de ceas, să fie ţinut pe o baie de apă, cel puţin 4 ore, agitînd din cînd în cînd conţinutul.

Pentru a separa precipitatul, conţinutul paharului se filtrează printr-un creuzet filtrant sau în lipsa acestuia printr-o hîrtie de filtru cu bandă albă. Spălarea precipitatului se face cu o soluţie diluată de amoniac (1:10 apă), sau mai bine cu o soluţie dublu normală de NH_3 amestecată cu o soluţie de azotat de amoniu 2-3 %.

Apoi se verifică dacă precipitarea a fost completă, adăugînd într-o porţiune mică de filtrat o picătură din soluţia de $(NH_4)_2HPO_4$.

Dacă filtrarea s-a făcut prin creuzet filtrant, precipitatul se spală cu alcool etilic şi apoi cu eter etilic, după care se pune la uscat în vid, timp de 10-15 minute.

Dacă însă precipitatul se spală cu o soluţie diluată de amoniac (1:10 apă), uscarea acestuia se face în termostat la 105°C, timp de 30 minute. Apoi, creuzetul filtrant se introduce într-un exicator pentru a se răci la temperatura camerei. După răcire, creuzetul filtrant cu precipitat se cîntăreşte pînă la masă constantă.

Factorul gravimetric al fosfatului de magneziu-amoniu hexahidratat, fiind:

$$f = \frac{Mg}{MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O} = 0{,}0991$$

procentul în magneziu, Mg %, poate fi calculat cu ajutorul relaţiei:

$$Mg\ \% = 0{,}0991 \frac{a}{A} \cdot 100$$

în care a este masa precipitatului de $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$, iar A masa sării de Mg luată în analiză.

Dacă filtrarea s-a făcut printr-o hîrtie de filtru cantitativă cu bandă albă, după spălarea și uscarea precipitatului, hîrtia de filtru cu precipitat se scoate din pîlnie (v. pg. 282) și se pune într-un creuzet cu masă constantă, îndreptată cu conul în sus. Creuzetul respectiv se acoperă cu capac și se calcinează în cuptorul electric, între 900 și 1100°C. În cursul calcinării are loc transformarea fosfatului de magneziu-amoniu hexahidratat $MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O$ în pirofosfat de dimagneziu $Mg_2P_2O_7$, NH_3 și apă:

$$2\ MgNH_4PO_4 \cdot 6\ H_2O = Mg_2P_2O_7 + 2\ NH_3 + 13\ H_2O$$

După răcire, creuzetul se cîntărește pînă la masă constantă.

Factorul gravimetric, f, al pirofosfatului de dimagneziu, $Mg_2P_2O_7$, fiind:

$$f = \frac{2\ Mg}{Mg_2P_2O_7} = 0{,}2185$$

procentul în magneziu se calculează pe baza relației:

$$Mg\% = 0{,}2185 \frac{a}{A} \cdot 100$$

în care a este masa precipitatului de $Mg_2P_2O_7$, iar A, masa sării de Mg luată în analiză.

Dozarea acidului fosforic și a fosfaților solubili.

Pentru determinarea acidului fosforic și a fosfaților solubili în apă, se procedează astfel: într-un pahar Berzelius conținînd o soluție de acid fosforic sau de fosfat, acidulată cu 5-10 ml soluție de acid clorhidric 1:1, se adaugă un exces dintr-o soluție de diclorură de magneziu, $MgCl_2$, 2-3 picături

de fenolftaleină şi apoi se aduce la fierbere. Se adaugă, picătură cu picătură, o soluţie de amoniac (1:10) pînă la apariţia culorii roz pal. După ce soluţia se mai răceşte, se adaugă o soluţie concentrată de amoniac pînă la 1/5 din volumul soluţiei din paharul Berzelius. Mersul analizei gravimetrice este acelaşi ca la dozarea cationului Mg^{2+}. Precipitatul se spală cu o soluţie de amoniac 2 % şi o soluţie de azotat de amoniu, NH_4NO_3, 1 %. După calcinarea fosfatului de magneziu-amoniu hexahidrat $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$ şi formarea pirofosfatului de dimagneziu $Mg_2P_2O_7$, se calculează procentul acidului fosforic, H_3PO_4%.

Factorul gravimetric, f, al pirofosfatului de dimagneziu $Mg_2P_2O_7$ fiind:

$$f = \frac{2\,PO_4^{3-}}{Mg_2P_2O_7} = 0{,}8558$$

procentul de acid fosforic H_3PO_4 se calculează cu ajutorul relaţiei:

$$H_3PO_4\% = 0{,}8558 \frac{a}{A} \cdot 100$$

în care a este masa precipitatului de pirofosfat de dimagneziu iar A este masa acidului fosforic sau a fosfatului luată în analiză.

Prepararea reactivului de precipitare. Se prepară astfel: în 100 ml apă distilată se dizolvă 25 g NH_4Cl şi 10 g $(NH_4)_2HPO_4$, filtrîndu-se apoi soluţia obţinută.

Dozarea gravimetrică a cationului Ca^{2+} şi a anionului oxalat $C_2O_4^{2-}$

Calciul se încadrează între cele mai importante elemente care intră în compoziţia pămîntului, a organismelor vii, a

soarelui, a meteoriților, a materiilor din spațiile interplanetare.

Calciul este unul din cele mai răspîndite elemente din natură, însă numai sub formă de combinații (carbonați, fosfați, sulfați, silicați, borați, halogenuri, arseniați, stibiați, molibdați, wolframați, titanați, iodați, săruri ale acizilor organici etc.) în diferite minerale simple sau complexe.

Sărurile de calciu ale acizilor organici au un rol deosebit de important în metabolismul plantelor. Cochiliile (scoicile) moluștelor, cojile ouălelor și carapacele viețuitoarelor marine etc. sînt formate în special din carbonat de calciu. Scheletul vertebratelor este format din ortofosfat tricalcic asociat cu cantități mici de carbonat și fluorură de calciu.

Cationii Ca^{2+}, precum și cationii de Sr^{2+} și Ba^{2+} pot fi dozați gravimetric, ca oxalați cristalizați anhidri CaC_2O_4, SrC_2O_4 și BaC_2O_4 sau ca oxalați cristalizați monohidratați, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ și respectiv $BaC_2O_4 \cdot H_2O$. În mod curent, calciul se mai dozează ca oxid, ca sulfat și sub formă de carbonat.

Deoarece oxalații de calciu, stronțiu și bariu se aseamănă foarte mult între ei din punct de vedere al comportării chimice, cationii Sr^{2+} și Ba^{2+}, existenți eventual în soluție, trebuie îndepărtați înainte de precipitarea cationilor Ca^{2+}.

Pentru ca precipitarea cationilor Ca^{2+} cu oxalat de diamoniu să fie cantitativă, este necesar ca precipitantul respectiv să se introducă treptat, picătură cu picătură (operația de precipitare să aibă loc în mod lent, și la temperatura de fierbere a soluției, iar precipitatul, microcristalin la început,

să rămînă mai mult timp în soluţie, pentru a se matura, devenind cristalin şi uşor filtrabil. Intrucît este hidrosolubil, precipitatul de oxalat de calciu, CaC_2O_4, nu se spală cu apă, ci cu o soluţie de 0,2 % $(NH_4)_2C_2O_4$ la temperatură obişnuită. Ca formă de cîntărire, oxalatul de calciu, CaC_2O_4, este trecut în oxid, sau în carbonat, sulfat, sau chiar în oxalat de calciu monohidratat: CaO, $CaCO_3$, $CaSO_4$ şi $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

Cînd cantitatea de oxalat de calciu, CaC_2O_4, este mică sau mare, se recomandă trecerea acestuia în CaO, respectiv în $CaCO_3$, ca formă de cîntărire. Ca probă de control a analizelor gravimetrice axate pe formarea oxalatului de calciu este necesară trecerea acestuia în sulfat de calciu, $CaSO_4$, ca formă de cîntărire, cu ajutorul acidului sulfuric.

Modul de lucru. Intr-un pahar Berzelius de circa 400 ml, se toarnă 100-200 ml soluţie decinormală a unei sări de calciu. In soluţia respectivă neutră se adaugă 2-3 g clorură de amoniu NH_4Cl şi 2-3 ml soluţie dublu normală de acid acetic, CH_3-COOH, pH-ul soluţiei fiind între 5 şi 6.

Conţinutul paharului se încălzeşte la fierbere pe o sită de azbest în flacăra unui bec de gaz, adăugîndu-i-se, sub amestecare continuă cu o vergea de stică, circa 25 ml soluţie decinormală de oxalat de diamoniu $(NH_4)_2C_2O_4$, încălzită în prealabil la fierbere şi turnată picătură cu picătură.

Pentru ca precipitarea să fie cantitativă (completă), se adaugă treptat, picătură cu picătură, o soluţie de amoniac 10 % în prezenţa metiloranjului ca indicator, pînă la colorarea soluţiei în galben. Intre sarea de calciu şi reactivul de precipitare $(NH_4)_2C_2O_4$ are loc reacţia:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O = CaC_2O_4 \cdot H_2O + 2\ NH_4Cl$$

respectiv:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + H_2O = CaC_2O_4 \cdot H_2O$$

Pentru maturarea precipitatului de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ soluţia se lasă în pahar minimum 8 ore. Se filtrează printr-un creuzet filtrant, iar precipitatul se spală iniţial cu o soluţie centinormală de $(NH_4)_2C_2O_4$, încălzită în prealabil. Spălarea precipitatului se continuă cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a anionilor de clorură Cl^-, adică pînă cînd, prin adăugarea a 1-2 ml soluţie de azotat de argint $AgNO_3$ într-o mică porţiune a filtratului, nu se mai formează un precipitat alb, brînzos, de clorură de argint AgCl. Apoi se spală cu alcool etilic C_2H_5OH, iar la urmă cu eter dietilic, $(C_2H_5)_2O$ absolut.

După spălare, creuzetul filtrant cu precipitat se usucă în vid sau în termostat la 110°C, se răceşte la temperatură obişnuită în exsicator şi se cîntăreşte pînă la masă constantă.

In cazul oxalatului de calciu monohidratat factorul gravimetric fiind:

$$f = \frac{Ca^{2+}}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} = 0,2743$$

procentul calciului se calculează din relaţia:

$$Ca\ \% = 0,2743 \frac{a}{A} \cdot 100$$

în care a este masa precipitatului cîntărit, iar A este substanţa luată în analiză.

In lipsa unui creuzet filtrant, oxalatul de calciu monohidratat poate fi filtrat printr-o hîrtie de filtru cantitativă cu bandă albă S & S. După spălarea precipitatului conform indicaţiilor de mai sus, hîrtia cu precipitatul, împăturită

şi îndreptată cu conul în sus, se introduce, umedă fiind, într-un creuzet de porţelan, spălat şi calcinat, în prealabil, pînă la masă constantă. Creuzetul se pune pe un triunghi cu şamotă, situat pe un trepied sau pe inelul unui stativ, se încălzeşte la început în flacără mică, pînă la uscarea hîrtiei de filtru, apoi în flacără mărită, pentru ca hîrtia respectivă să fie arsă. Apoi se calcinează pînă la forma stabilă de oxid de calciu CaO.

In lipsa unui cuptor electric, calcinarea oxalatului de calciu monohidratat se face la suflător, temperatura acestuia ajungînd pînă în jur de 900°C. In cursul calcinării au loc transformările:

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CaC_2O_4 + H_2O;\ CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO \text{ şi } CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2.$$

Calcinarea trebuie efectuată în cuptorul electric, deoarece CaO tinde să se carbonateze sub acţiunea dioxidului de carbon, din aerul aflat în jurul flăcării ($CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$). In cuptorul electric creuzetul se introduce fiind acoperit cu capac.

După calcinare, creuzetul acoperit, se introduce într-un exicator, în care s-a pus KOH într-o fiolă de cîntărire neacoperită sau pe o sticlă de ceas, pentru ca CO_2, existent în exicator, să fie reţinut sub formă de K_2CO_3.

După răcire, creuzetul se cîntăreşte acoperit, pentru ca oxidul de calciu, CaO, să nu reacţioneze cu dioxidul de carbon şi cu apa în stare de vapori din cutia balanţei analitice. După cîntărire pînă la masă constantă a creuzetului acoperit, se cîntăreşte capacul (dacă n-a fost cîntărit în prealabil), iar masa acestuia se scade din masa creuzetului acoperit.

Factorul gravimetric, f, fiind:

$$f = \frac{Ca^{2+}}{CaO} = 0,7147$$

procentul calciului se calculează din relaţia:

$$Ca\ \% = 0,7147\ \frac{a}{A} \cdot 100$$

în care a reprezintă masa precipitatului cîntărit, iar A masa substanţei luată în analiză.

Acidul oxalic, $H_2C_2O_4$, şi oxalaţii solubili în apă, $M^{I}_2C_2O_4$, se dozează gravimetric printr-o metodă asemănătoare celei folosite la dozarea gravimetrică a cationului Ca^{2+}.

Precipitarea soluţiei de acid oxalic sau de oxalaţi solubili în apă se face cu o soluţie de diclorură de calciu, $CaCl_2$, în mediu slab acid (pH-ul soluţiei fiind cuprins între 5 şi 6), realizat prin acidulare cu acid acetic CH_3-COOH.

La dozarea gravimetrică a acidului oxalic sub formă de CaO factorul gravimetric, f, este:

$$f = \frac{H_2C_2O_4}{CaO} = \frac{90,04}{56,08} = 1,6055$$

iar procentul acidului oxalic, $H_2C_2O_4$ %, rezultă din relaţia:

$$H_2C_2O_4\ \% = 1,6055\ \frac{a}{A} \cdot 100$$

în care a reprezintă masa precipitantului cîntărit, iar A masa substanţei luată în analiză.

Alţi acizi organici, cum este, de exemplu, acidul tartric, HOOC-$(CHOH)_2$-COOH, pot fi dozaţi gravimetric în acelaşi mod ca acidul oxalic, adică prin precipitare ca sare de calciu şi calcinare la CaO.

Dozarea ferului

Ferul este foarte răspîndit în natură sub formă de combinaţii în diferite minerale. Sub formă de compus chelatic se găseşte în sîngele oamenilor şi animalelor (cu excepţia animalelor la care ferul este înlocuit prin cupru). In stare nativă se găseşte foarte rar, fie în meteoriţii proveniţi din spaţiul cosmic interplanetar, fie în formaţiuni telurice. Din punct de vedere fiziologic, ferul are mare importanţă pentru organismul uman şi animal, fiind indispensabil vieţii, mai ales în calitate de constituent al hemoglobinei, de catalizator al proceselor respiratorii etc.

Determinarea ionului Fe (III) prin precipitare ca hidroxid şi calcinare la oxid Fe_2O_3

Ionul de Fe (III) se poate determina gravimetric prin precipitare ca hidroxid de fer (III) respectiv $Fe(OH)_3$, care prin calcinare se transformă în oxid de fer (III), respectiv Fe_2O_3, ce se cîntăreşte şi din a cărui greutate se fac calculele. Reactivul de precipitare cel mai des utilizat este o soluţie de amoniac 5-10 % în prezenţa unui electrolit coagulant (clorură de amoniu sau azotat de amoniu). Prezenţa sărurilor de amoniu favorizează floculareа precipitatului, coloidal la început.

Proba pentru analiză poate să fie o sare de fer (III), o sare de fer (II), fer metalic, un minereu de fer, un aliaj de fer etc. Sărurile de fer (III) se dizolvă de obicei în apă acidulată cu acid clorhidric. In cazul sărurilor de fer (II), după dizolvare se face oxidarea ionilor Fe^{2+} la Fe^{3+} prin introducerea în soluţia respectivă a circa unui mililitru de acid azotic

concentrat sau apă oxigenată şi încălzire pînă la fierbere timp de 5 minute. Ionii de Fe^{2+} nu precipită cantitativ cu soluţia de amoniac şi se formează parţial complecşi cu amoniac, solubili în apă. Oxidarea cu acid azotic concentrat se produce conform reacţiei:

$$3\ Fe^{2+} + 4\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Fe^{3+} + 3\ NO_3^- + NO + 2\ H_2O$$

Ferul metalic se dizolvă în acid azotic concentrat, oxidîndu-se la Fe^{3+}. In ce priveşte minereurile de fer şi aliajele de fer, acestea sînt aduse în soluţie prin dizolvare sau dezagregare, după caz.

Dacă, în urma dizolvării, soluţia probei de analizat este acidă, cînd se procedează la precipitare cu soluţia de amoniac, nu mai este nevoie să se adauge în soluţie electrolit cuagulant (NH_4Cl sau NH_4NO_3), deoarece acesta rezultă din neutralizarea acidului cu reactivul de precipitare, adică cu soluţia de amoniac. Reacţiile care se produc sînt, după caz, de exemplu, următoarele:

$$FeCl_3 + 3\ NH_3 + 3\ HOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NH_4Cl$$

sau

$$Fe(NO_3)_3 + 3\ NH_3 + 3\ HOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NH_4NO_3$$

Prin calcinarea precipitatului de $Fe(OH)_3$ la 800-900°C, acesta se transformă în Fe_2O_3, conform reacţiei:

$$2\ Fe(OH)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\ H_2O$$

Calcinarea precipitatului trebuie făcută cu atenţie pentru a se evita trecerea parţială a Fe_2O_3 în tetraoxidul de trifer Fe_3O_4, datorită reducerii cu cărbunele provenit din hîrtia de filtru, conform reacţiei:

$$3\ Fe_2O_3 + C \longrightarrow 2\ Fe_3O_4 + CO$$

sau datorită calcinării la temperatură prea ridicată (peste 1100°C) și în atmosferă reducătoare (gazele de ardere ale flăcării).

Trecerea tetraoxidului de trifer Fe_3O_4 în Fe_2O_3 se realizează prin oxidare cu acid azotic concentrat, conform reacției:

$$2\ Fe_3O_4 + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Fe_2O_3 + H_2O + 2\ NO_2$$

Culoarea precipitatului calcinat (Fe_2O_3) trebuie să fie roșie-brună. Dacă precipitatul este închis la culoare, datorită reducerii parțiale la Fe_3O_4, pentru a trece Fe_3O_4 în Fe_2O_3, în creuzetul răcit se introduce o picătură de HNO_3 concentrat și apoi se încălzește ușor, cu precauție, la flacăra mică a becului d. gaz, pentru îndepărtarea acidului azotic nereacționat și apoi se calcinează la 850°- 1100°C.

Observații

O serie de ioni jenează determinarea. Astfel: ionii Al^{3+}, Cr^{3+}, TiO^{4+} și Zr^{4+} precipită cu hidroxidul de amoniu (soluția de amoniac) odată cu $Fe(OH)_3$; ionii PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_3^- și SiO_3^{2-} precipită sub formă de săruri de fer, la neutralizarea soluției, în timpul adăugirii soluției de amoniac; acizii tartric, citric și multe combinații organice cu grupe hidroxil în moleculă, precum și ionii CN^-, F^-, împiedică precipitarea hidroxidului de fer, deoarece formează combinații complexe stabile cu ionul Fe^{3+}. Ionii Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} etc., deși nu precipită cu hidroxidul de amoniu (soluția de amoniac), coprecipită cu $Fe(OH)_3$, dacă sînt prezenți în cantități mari. In acest caz, după precipitare și spălarea precipitatului res-

pectiv, aceasta se dizolvă şi apoi se reprecipită $Fe(OH)_3$. Este de preferat însă, ca precipitarea să se facă în absenţa unor cantităţi mari a unor asemenea ioni.

Materialul necesar. HNO_3 concentrat, NH_4Cl sau soluţie de HCl 1:1 (după caz), soluţie de NH_3 5-10 % sau soluţie de NH_4OH 1:1 (după caz), apă distilată, sticlă de ceas sau pahar mic de laborator, pahar de laborator de 250 ml, pahar de laborator de 400-500 ml, baghetă de sticlă, pîlnie, creuzet de porţelan, pînză metalică cu azbest, triunghi pentru calcinarea creuzetului, hîrtie de filtru cu pori mijlocii sau mari.

Modul de lucru. Pe o sticlă de ceas sau într-un pahar mic de laborator, se cîntăreşte la balanţa analitică o probă din materialul de analizat, care să conţină circa 0,2 g Fe, se aduce cantitativ într-un pahar de laborator de 400-500 cm^3 şi se dizolvă în 25-50 ml apă distilată (după caz). Se adaugă treptat, sub agitare continuă, 1 ml HNO_3 concentrat pentru oxidarea ionilor Fe^{2+} la Fe^{3+} şi apoi se încălzeşte cu grijă, la fierbere, timp de 2-3 (5-10) minute.

Soluţia astfel obţinută, ce conţine ionii de Fe(III), se diluează cu apă distilată la 100-200 ml, spălînd în acelaşi timp peretele paharului. Se adaugă circa 5 g NH_4Cl (în loc de NH_4Cl se poate adăuga, pentru 0,2 g Fe, 10 ml HCl 1:1, sărurile de amoniu necesare rezultă prin neutralizarea acidului clorhidric cu soluţia de amoniac la precipitare). Se agită bine şi apoi se încălzeşte soluţia astfel obţinută pînă la aproximativ 80-90°C (pînă aproape de fierbere).

Se îndepărtează flacăra şi se adaugă treptat sub agitare continuă cu bagheta de sticlă, soluţie de amoniac de con-

centrație 5-10 % în mic exces, adică pînă cînd soluția din pahar miroase slab a NH_3 (abia să i se simtă mirosul).
Pe măsură ce se adaugă soluția de amoniac, se formează un precipitat roșu-brun de hidroxid de fer (III). După ce precipitatul de $Fe(OH)_3$ se depune și soluția de deasupra devine perfect clară și incoloră, se trece imediat la operația de filtrare. Soluția cu precipitat trebuie să fie permanent fierbinte pentru micșorarea vîscozității și realizarea unei filtrări rapide. Pentru filtrare se folosește hîrtie de filtru cantitativă cu pori mijlocii sau mari.

Se decantează lichidul pe filtru, lăsînd pe cît posibil precipitatul în pahar. Apoi se spală precipitatul în pahar cu cantități mici de apă distilată fierbinte, prin decantare de mai multe ori, adică pînă cînd apa de spălare, respectiv ultima probă din filtrat, nu mai dă reacția ionului Cl^- (nu mai precipită cu soluție de azotat de argint). Este absolut necesară eliminarea completă a ionilor Cl^-, deoarece la calcinare s-ar forma $FeCl_3$ volatilă și în felul acesta rezultatele sînt mai mici. In loc de apă fierbinte, pentru spălarea precipitatului se poate folosi o soluție fierbinte de azotat de amoniu (1-2 %), în care s-au adăugat cîteva picături de hidroxid de amoniu. Aceștia micșorează foarte mult adsorbția ionilor străini.

Se aduce precipitatul pe filtru, apoi se spală bine paharul cu apă caldă care se aduce în pîlnie peste precipitat, iar urmele de precipitat aderat la peretele paharului se desprind cu o bucățică de hîrtie de filtru de aceeași calitate (cu ajutorul unei baghete, v.pag.278)care se pun în pîlnia cu

precipitat.

Pachetul cu precipitat (v.pg.282) se introduce într-un creuzet de porţelan, care a fost calcinat în prealabil pînă la masă constantă şi răcit în exicator. Creuzetul se aşează înclinat pe un triunghi de calcinare (v.pg.284) şi se încălzeşte la început la flacăra mică astfel ca uscarea să se facă încetul cu încetul, apoi din ce în ce mai puternică pînă ce se aprinde hîrtia de filtru. Atît timp cît arde hîrtia de filtru, flacăra nu trebuie să se afle sub creuzet şi de aceea se îndepărtează. După ce s-a ars filtrul se calcinează la roşu deschis (800-900°C) timp de 1/4 oră. Se lasă creuzetul să se răcească puţin timp (5 minute) după care se răceşte în exicator, timp de circa 30 minute şi apoi se cîntăreşte. Se repetă operaţiile de calcinare, răcire şi cîntărire, pînă la greutate constantă (pînă cînd ultimele două cîntăriri nu variază între ele decît cu 0,0002-0,0004 g) şi apoi se face calculul rezultatului analizei.

Calculul rezultatului analizei

Pentru a calcula procentul de fer în proba de analizat, se fac raţionamentele care urmează:

Fe_2O_3 conţin ..... 2 Fe

b grame Fe_2O_3 obţinut după calcinare x

de unde: $x = \frac{b \cdot 2\,Fe}{Fe_2O_3}$ = grame de fer din a grame substanţă de analizat

Deci: a g substanţă de analizat ..... x g Fe

100 g substanţă de analizat ..... Fe %

$$Fe\,\% = \frac{100 \cdot x}{a}$$

Înlocuind valoarea lui x cu cea de mai sus, se obţine:

$$Fe\ \% = \frac{b \cdot 2\ Fe \cdot 100}{Fe_2O_3 \cdot a}$$

Raportul $2\ Fe/Fe_2O_3$ este constant = f (factor de transformare gravimetrică). Deci:

$$Fe\ \% = \frac{b \cdot f \cdot 100}{a}\ ;\quad f = 0{,}6994$$

Observaţii. Posibilităţile de erori sînt următoarele:

a) se obţin rezultate mai mici (se fac erori în minus) cînd precipitatul de $Fe(OH)_3$ nu este spălat suficient şi, în consecinţă, ionii Cl^- nu sînt îndepărtaţi total, din care cauză o parte din precipitat trece în $FeCl_3$, ce se volatilizează prin calcinare;

b) prezenţa ionilor citric, tartic, a glicerinei, a zahărului, împiedică precipitarea cantitativă a hidroxidului de fer (III), deoarece formează cu ionii Fe^{3+} complecşi stabili solubili;

c) se obţin rezultate mai mari (se fac erori în plus) cînd soluţia de amoniac conţine acid silicic rezultat prin dizolvarea sticlei în care se păstrează, precum şi atunci cînd, la spălare, precipitatul nu este acoperit permanent cu apă de spălare, din care cauză se produc crăpături în masa precipitatului prin care se scurge lichidul de spălare şi, în consecinţă nu sînt îndepărtate impurităţile din precipitat.

TITRIMETRIE (VOLUMETRIE)

Volumetria numită şi analiză volumetrică sau titrimetrie cuprinde metode de dozare a unui element, a unui ion, a unei substanţe compuse etc. aflate în soluţie, care se bazează pe măsurarea exactă a volumului soluţiei de reactiv, de concentraţie cunoscută strict determinată, consumat în reacţie. Ţinînd seama de reacţia care are loc şi de cantitatea de reactiv consumat, prin calcul stoechiometric se determină cantitatea de constituent analizat (element, ion, substanţă compusă etc.).

Practic, soluţia de reactiv se adaugă treptat la soluţia în care se găseşte constituentul de dozat, pînă cînd cantitatea de reactiv adăugată este echivalentă cu cantitatea constituentului de dozat, adică pînă cînd reactanţii au reuşit să reacţioneze cantitativ.

Operaţia de adăugare treptată, în fracţiuni mici de volum a soluţiei de reactiv în soluţia constituentului de dozat pînă ce toată substanţa din probă a reacţionat, se numeşte titrare, iar soluţia de reactiv de concentraţie cunoscută, strict determinată, cu care se face titrarea se numeşte titrant. Momentul din cursul titrării în care reactivul şi substanţa de dozat se găsesc în cantităţi echivalente, se numeşte punct de echivalenţă. Momentul respectiv poate fi sesizat (stabilit), după caz, pe cale chimică, vizual, cu ajutorul unor substanţe numite indicatori, care îşi schimbă brusc culoarea în funcţie de pH-ul soluţiei (viraza) în punctul de echivalenţă (volumetrie chimică), sau prin măsurarea cu ajutorul unui anumit aparat a unei anumite proprietăţi fizico-chimice a sistemului de titrare care variază brusc în punctul de echivalenţă, de exemplu po-

tențialul electric al soluției sau conductibilitatea sa electrică(volumetrie fizico-chimică). In afară de schimbările menționate în imediata apropiere a punctului de echivalență, în paharul de titrare se mai pot produce și alte anumite transformări, de exemplu: formarea unui produs de reacție insolubil în mediul de reacție care se depune sub forma unui precipitat, formarea unui complex solubil care rămîne în soluție etc. Momentul în care schimbările produse în soluția din paharul de titrare pot fi sesizate pe cale vizuală sau instrumentală se numește punct final al titrării, deoarece în acest moment se întrerupe (se oprește) titrarea. Ideal ar fi ca punctul final al titrării să coincidă cu punctul de echivalență, însă din diferite motive cele două puncte nu coincid întotdeauna. Datorită decalajului existent în sesizarea punctului de echivalență se produc de cele mai multe ori erori apreciabile. De aceea, în volumetrie,se pune bază mai mult pe sesizarea a ceeace se numește punct final al titrării. Diferența dintre cantitatea de titrant corespunzătoare punctului final și cea corespunzătoare punctului de echivalență reprezintă eroarea de titrare.

Pentru ca rezultatele analizei titrimetrice să fie cît mai aproape de cele reale, punctul final al titrării trebuie să fie cît mai apropiat de punctul de echivalență.

Pentru ca o reacție chimică să fie utilizabilă în analiza volumetrică, trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie practic totală în condițiile respective de lucru, adică să aibă loc o transformare cantitativă;
- să fie stoechiometrică;
- să decurgă rapid (să se desfășoare cu viteză mare), pentru ca titrarea să poată fi terminată repede;
- sfîrșitul reacției să poată fi sesizat ușor.

Soluţiile de reactivi titrate, folosite în volumetrie, pot avea diferite concentraţii, care se exprimă prin titru, prin normalitate, sau prin molaritate.

Titrul unei soluţii se exprimă prin cantitatea în grame de substanţă dizolvată într-un mililitru de soluţie. Se notează cu T şi reprezintă deci concentraţia la ml. De exemplu, pentru o soluţie a unei substanţe care conţine a g/l,

$$T = \frac{a}{1000} = g/ml$$

O soluţie normală conţine într-un litru de soluţie un echivalent-gram de substanţă dizolvată şi se notează cu 1 n.

O soluţie molară conţine un mol (moleculă-gram) de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie şi se notează cu 1 m.

Soluţiile titrate pot conţine într-un litru de soluţie multiplii sau submultiplii de echivalenţi-gram sau moli, adică 2 n, 3 n, 4 n etc., sau 0,1 n (decinormal), 0,01 n (centinormal), 0,001 n (milinormal), respectiv 2 m, 3 m, 4 m ..... şi 0,1 m, 0,01 m, 0,001 m etc.

Titrul unei soluţii se exprimă cu 4 cifre semnificative (diferite de zero).

Clasificarea metodelor volumetrice (titrimetrice). Clasificarea metodelor volumetrice se poate face din mai multe puncte de vedere, dintre care unele sînt menţionate în cele ce urmează.

a) In funcţie de tipul de reacţie chimică dintre substanţa de dozat existentă în soluţia de analizat şi substanţa din titrant, se deosebesc următoarele metode volumetrice:

- metode bazate pe reacţii de neutralizare (alcalimetrie şi acidimetrie);

- metode bazate pe reacţii de oxido-reducere (redox), care sînt de două feluri: oxidimetrice (permanganometrie, iodometrie, dicromatometrie , bromatometrie, iodatometrie, vanadometrie, cerimetrie, etc.) şi reductometrice (stanometrie, cromometrie, ferometrie, titanometrie etc.);

- metode bazate pe reacţii de precipitare (argentometrie, mercurometrie etc.);

- metode bazate pe reacţii cu formare de combinaţii complexe (complexometrie).

b) In funcţie de aparatul cu ajutorul căruia poate fi sesizat punctul final al titrării, se deosebesc următoarele metode ale volumetriei fizico-chimice:

- metode optice (colorimetrie, spectrofotometrie, nefelometrie, turbidimetrie, refractometrie, interferometrie, polarimetrie, analiză spectrală etc.);

- metode electrochimice (potenţiometrie, conductometrie, amperometrie, culometrie etc.).

c) Din punct de vedere al modului în care se face titrarea se deosebesc metodele volumetrice (titrimetrice) directe, indirecte şi prin diferenţă.

Măsurarea volumelor

In analiza volumetrică (titrimetrică) în afară de cîntărire, una din cele mai importante operaţii este măsurarea volumelor. In volumetrie, unitatea de măsură este litrul (l), iar ca unitate derivată se foloseşte în mod curent mililitrul (ml = 10^{-3}l) sau centimetrul cub (cm^3).

Vasele de măsurat volume sînt făcute din sticlă de calitate bună, ca să reziste acţiunii chimice a soluţiilor şi varia-

ţiilor de temperatură şi sînt gradate în două feluri, după necesităţi: a) vase gradate pentru umplere, al căror semn indică volumul pe care îl măsoară şi b) vase gradate pentru golire cu două semne: unul superior şi altul inferior. Intrucît la vasele gradate pentru golire se ţine seama de faptul că o parte din soluţie aderă la pereţii vasului, semnul superior indică pînă unde se va umple vasul pentru ca la golire să măsoare volumul indicat de gradaţia inferioară.

Gradarea vaselor se face de obicei la temperatura de 20°C, acceptată internaţional ca fiind cea mai apropiată de temperatura obişnuită a mediului ambiant şi deci uşor de realizat. Mai există vase gradate la 15°C etc.

Pe fiecare vas de umplere şi de golire se află gravată capacitatea şi temperatura de etalonare.

Dacă se lucrează la o altă temperatură decît cea înscrisă pe vas, trebuie făcute anumite corecţii de volum întrucît, de exemplu, la o temperatură mai ridicată se dilată atît vasul cît şi soluţia; sticla, avînd un coeficient mai mic de dilatare, se va dilata mai puţin, iar soluţia se va dilata mai mult şi, în consecinţă, va ocupa un volum real mai mare decît cel indicat pe vasul gradat.

Baloanele cotate (marcate, fig.18) sînt vase folosite în general pentru umplere, au fundul plat şi gîtul alungit, marcate în jurul gîtului printr-un semn circular care indică limita de umplere a acestora; sînt prevăzute cu dopuri şlefuite (rodate) şi au diferite mărimi: 25, 50, 100, 150, 200, 500, 1000 etc. Pentru citirea exactă, raza vizuală trebuie să fie în dreptul inelului de marcaj, spre a se evita eroarea de paralaxă.

Baloanele cotate se folosesc la pregătirea soluţiilor de concentraţii anumite,

Pe baloanele respective este gradată capacitatea lor şi temperatura de etalonare.

Cilindrii gradaţi (fig.19) sînt vase gradate în cm^3 şi fracţiuni de cm^3, folosite pentru umplere, mult mai puţin exacte decît baloanele cotate şi de aceea se întrebuinţează pentru măsurători aproximative de volum.

Pipetele (fig.20) servesc pentru măsurarea şi transferul unui volum de soluţie, măsurat corect, dintr-un vas în altul. Sînt gradate pentru golire şi sînt de două feluri: pipete cu bulă, fără gradaţii intermediare şi pipete fără bulă, cu gradaţii intermediare, reprezentînd mililitri şi fracţiuni de mililitru.

Cu pipetele cu bulă se poate măsura numai volumul înscris pe ele(între 1 şi 100 cm^3);ele pot avea un singur semn circular la partea superioară, sau două semne circulare, unul la partea superioară,iar altul la partea inferioară a acesteia.Pipetele fără bulă,(tubulare) au capacitate mai mică: 1,2,5 şi 10 cm^3, precum şi gradaţii intermediare, permiţînd măsurarea volumului conţinut între limitele pentru care au fost gradate.

Pentru a măsura cu pipeta un anumit volum de soluţie se introduce vîrful efilat al ei în soluţia respectivă şi se aspiră cu o pară de cauciuc pînă cînd soluţia depăşeşte o anumită gradaţie la pipeta normală, sau semnul superior la pipeta cu bulă . Se astupă repede celălalt capăt al pipetei cu degetul arătător puţin umezit în prealabil, se şterge vîrful pipetei ca-

re a fost introdus în soluţie cu hîrtie de filtru şi apoi, fără a îndepărta complet degetul arătător, se lasă să se scurgă soluţia, pînă cînd marginea inferioară a meniscului acesteia ajunge tangentă la semnul sau gradaţia stabilită.

Se aduce apoi vîrful pipetei în vasul în care urmează să se introducă soluţia măsurată şi, ţinînd pipeta aproape vertical şi cu vîrful atingînd peretele interior al vasului respectiv şi ridicînd cu atenţie degetul, se lasă să se scurgă toată soluţia, sau numai o parte, după necesitate. Se mai aşteaptă cîteva secunde pentru ca să se scurgă şi lichidul aderent la pereţii pipetei, apoi se trage uşor vîrful pipetei de-a lungul peretelui vasului.

Pipetele se păstrează într-un stativ special (fig.28 b) cu vîrful în jos, acoperite cu o eprubetă, sau cu hîrtie de filtru pentru a fi ferite de praf.

Biuretele (fig.21 a) sînt vase pentru golire, confecţionate dintr-un tub de sticlă bine calibrat şi gradat, deschis la un capăt, iar la celălalt capăt prevăzut cu un robinet de sticlă, sau cu un tub de cauciuc cu clemă sau cu o mărgea de sticlă în interior, cu ajutorul cărora se poate închide sau se poate regla scurgerea lichidului. Din punct de vedere a capacităţii lor, se deosebesc: macrobiuretе, semimicrobiuretе şi microbiuretе. Macrobiuretele au capacitatea de 25, 50, 100 cm^3, fiind divizate în cm^3 şi zecimi de cm^3; semimicrobiuretele de 10 şi 5 cm^3, iar microbiuretele de 5, 3, 2 şi 1 cm^3 (fig.21b) divizate în 0,02 sau 0,1 cm^3 utilizate în analizele microvolumetrice.

Pentru a se putea manevra uşor, robinetul biuretelor trebuie uns atunci cînd este nevoie. Pentru aceasta se şterge bine robinetul şi locaşul lui cu hîrtie de filtru îmbibată cu eter, apoi se unge uşor, cu foarte puţină unsoare specială, partea mai groasă a robinetului şi partea mai îngustă a lăcaşului său.

Se introduce apoi robinetul şi se învîrte de mai multe ori, avînd grijă ca unsoarea să nu ajungă în canalul robinetului. In timpul lucrului biureta se fixează vertical în stativ, cu ajutorul unei cleme.

Reguli de lucru cu biuretele. Umplerea biuretelor se face cu ajutorul unei pîlnii de mărime potrivită, avînd capătul tijei de curgere îndoit într-o parte, astfel ca să ajungă foarte aproape de peretele biuretei. După umplere, se scoate pîlnia pentru ca picătura de lichid adunată la capătul ei, căzînd mai tîrziu, să nu modifice nivelul meniscului.

Se umple biureta cu soluţie pînă peste semn şi se aşteaptă puţin. Apoi se deschide robinetul (sau se apasă pe clemă sau pe tubul de cauciuc în dreptul mărgelei de sticlă) şi se scurge soluţia într-un pahar pînă cînd, în cazul lichidelor incolore, partea de jos a meniscului devine tangentă la gradaţia zero, iar în cazul lichidelor colorate, pînă cînd partea superioară a meniscului va fi tangentă la gradaţia zero.

Inainte de a aduce la punctul zero, capătul de jos al biuretei (mai sus şi mai jos de robinet sau de clemă sau de mărgeaua de sticlă) trebuie să fie perfect umplut cu soluţie, fără bule de aer. Acestea se pot îndepărta prin deschiderea ...că a robinetului, concomitent cu înclinarea biuretei sau a

cauciucului în mod potrivit.

Se lasă apoi să curgă soluţia cu viteză mică (pentru a se înlătura eroarea datorată aderenţei lichidului la peretele interior al biuretei) pînă aproape de gradaţia corespunzătoare volumului stabilit. Se aşteaptă 1-2 minute să se adune lichidul aderent pe pereţi şi apoi se lasă să curgă şi acesta, pînă la gradaţia fixată, avînd în vedere poziţia meniscului faţă de gradaţie.

Măsurarea corectă a volumelor depinde şi de diametrul intern al biuretei care, cu cît va fi mai mic iar înălţimea în biuretă cuprinzînd un mililitru de soluţie va fi mai mare, cu atît şi eroarea de citire va fi mai mică.

Modul cum se face citirea la biuretă prezintă mare importanţă, deoarece este posibil să se facă două erori de citire: eroarea de paralaxă şi eroarea de reflexie, datorată fenomenelor de reflexie a luminii la suprafaţa soluţiei.

Pentru a evita eroarea de paralaxă, ochiul observatorului trebuie situat pe orizontala tangentei la menisc (la citirea gradaţiilor de pe biuretă, raza vizuală a observatorului trebuie să se găsească la înălţimea meniscului, care să fie tangent la planul trasat prin diviziunea respectivă). In toate cazurile se evită eroarea de paralaxă prin menţinerea ochilor la înălţimea diviziunii care se citeşte.

Pentru evitarea erorii de reflexie ce se produce la suprafaţa lichidului, se poate folosi un dispozitiv format astfel: pe un carton alb se lipeşte perfect orizontal o bandă de hîrtie neagră, cu marginea fără scame; se fac două tăieturi, prin care cartonul se trece în jurul biuretei, de-a lungul căreia poate

aluneca în sus şi în jos. Banda neagră se aşează în spatele biuretei, în aşa fel ca marginea superioară a fişiei negre să fie puţin mai jos, aproximativ 1 mm, decît meniscul lichidului. In felul acesta, din cauza reflectării fişiei negre, meniscul apare ca o dungă neagră, foarte clară, pe fondul alb al cartonului.

Fenomenul reflexiei nu deranjează în cazul biuretelor Schellbach, care au pe partea opusă gradaţiilor o dungă albastră sau roşie pe fond alb opalescent. Din cauza reflexiilor, dunga apare gîtuită în dreptul meniscului, uşurînd citirea.

Titrul şi factorul unei soluţii. Substanţe etalon sau titrimetrice

Titrul unei soluţii

Prin titrul unei soluţii se înţelege cantitatea de substanţă exprimată în grame, dizolvată într-un mililitru de soluţie. Se notează cu T, şi reprezintă deci concentraţia la ml. De exemplu, pentru o soluţie de NaOH care conţine 40,005 g NaOH/l

$$T = \frac{40,005}{1000} = 0,040005 \text{ g NaOH/ml}$$

Titrul unei soluţii se exprimă cu 4 cifre semnificative (diferite de zero).

Factorul unei soluţii

Intrucît, în general, este mult mai uşor să se prepare soluţii de normalitate aproximativă, decît direct o soluţie de normalitate exactă, pentru obţinerea soluţiilor exact normale din soluţii aproximativ normale, este necesară cunoaşterea factorului de trecere de la un anumit volum din soluţia de norma-

litate aproximativă,la soluţia de normalitate exactă.

Numărul care arată corespondenţa dintre 1 ml soluţie aproximativ normală şi o soluţie exact normală (cea mai apropiată) se numeşte factor de normalitate sau simplu factor şi se notează cu F.Deci factorul reprezintă raportul dintre titrul real şi titrul teoretic.

$$F = \frac{T \text{ real}}{T \text{ teoretic}} = \frac{T_r}{T_t}$$

Titrul real (T_r) reprezintă titrul determinat practic, experimental.Titrul teoretic (T_t) reprezintă titrul obţinut prin calcul,respectiv titrul exact.

Deoarece normalităţile a două soluţii sînt invers proporţionale cu volumele lor,factorul unei soluţii este dat şi de relaţia:

$$F = \frac{V \text{ teoretic}}{V \text{ real}} = \frac{V_t}{V_r}$$

Factorul de corecţie volumetrică arată de cîte ori o soluţie de normalitate aproximativă este mai concentrată sau mai diluată decît soluţia de normalitate exactă,sau cîţi mililitri de soluţie de normalitate exactă corespund la 1 ml soluţie de normalitate aproximativă.Corecţia se face prin înmulţirea fiecărui ml din soluţia de normalitate aproximativă cu factorul volumetric.Factorul poate fi un număr mai mic sau mai mare decît 1.Cînd F este mai mare decît 1, T_r este mai mare decît T_t, soluţia de normalitate aproximativă este mai concentrată decît soluţia de normalitate exactă.Cînd F este mai mic decît 1, T_r este mai mic decît T_t, iar soluţia preparată este mai diluată decît soluţia de normalitate exactă.

Soluţiile cu normalităţi exacte şi egale au titrul real egal cu titrul teoretic (Tr = Tt) şi factorul egal cu 1 (f = 1).

Substanţe etalon standard sau titrimetrice

Substanţele etalon sau titrimetrice sînt acele substanţi din care, prin cîntărire exactă la balanţa analitică şi dizolvare la un anumit volum cunoscut într-un balon cotat, se pot prepara soluţii de normalitate exactă sau cu titru cunoscut. Substanţele titrimetrice se folosesc la stabilirea titrului soluţiilor care cuprind substanţe ce nu pot fi cîntărite direct, nefiind de concentraţie stabilă, sau se află în soluţie cu concentraţie necunoscută, care se vor utiliza ulterior pentru diferite determinări, precum şi la obţinerea directă a soluţiilor cu care, prin titrare, se vor executa diferite analize.

O substanţă etalon trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: a) să fie chimic pură, pentru ca rezultatele determinărilor să nu fie afectate de impurităţi; b) să aibă o compoziţie chimică bine cunoscută, bine determinată, adică formula ei să fie definită; c) să se poată obţine uşor în stare de puritate necesară, prin diferite operaţii de laborator (cristalizare, sublimare, distilare etc.); d) să fie stabilă în condiţiile de lucru, precum şi în dizolvantul care se utilizează; e) reacţia dintre substanţa etalon şi substanţa din soluţia ce urmează să fie titrată trebuie să se desfăşoare riguros stoechiometric, conform ecuaţiei considerate.

Prepararea soluţiilor de un anumit titru

Pentru obţinerea unei soluţii cu un anumit titru, se pot folosi în general două metode:

1. Una dintre metode constă în cîntărirea unei anumite cantităţi din substanţa necesară, dizolvarea acesteia în balon cotat şi diluarea soluţiei respective cu apă pînă la semn. Metoda se aplică în cazul substanţelor titrimetrice (etalon, a celor care îndeplinesc condiţiile unei substanţe titrimetrice). Se procedează astfel: se cîntăreşte o anumită cantitate de substanţă la balanţa analitică, se introduce într-un balon cotat, se umple balonul pe trei sferturi cu apă distilată şi se agită pînă la dizolvarea substanţei; se lasă balonul puţin în repaus pentru ca soluţia să ia temperatura camerei, apoi se adaugă apă distilată pînă aproape de semn (2-3 ml mai puţin), iar completarea pînă la marcă se face cu ajutorul unei pipete; se îndepărtează cu hîrtia de filtru picăturile de apă care au aderat la peretele balonului deasupra semnului, se astupă balonul cu dopul rodat şi se agită puternic pentru a omogeniza soluţia. Operaţia se execută la temperatura înscrisă pe balon (dacă există). In acest caz, dacă se lucrează la altă temperatură se fac corecţiile necesare.

2. Cealaltă metodă constă în titrarea cu ajutorul unei substanţe etalon, după una din metodele cunoscute. Pentru aceasta se cîntăreşte la balanţa analitică 0,15 - 0,20 g din substanţa etalon (nu se cîntăreşte mai puţin, pentru ca eroarea de cîntărire să nu afecteze prea mult rezultatul titrării), se dizolvă în apă şi se titrează cu soluţia al cărei titru urmează să se determine.

Se înţelege prin titrare, procesul adăugării treptate a unei soluţii dintr-o biuretă la o altă soluţie dintr-un pahar, pînă la atingerea punctului de echivalenţă, în scopul determinării concentraţiei uneia din ele, concentraţia celeilalte fiind cunoscută. Soluţia din biuretă se adaugă picătură cu picătură, paharul se agită prin rotire pentru a se amesteca cele două soluţii.

Pentru titrarea acizilor (HCl, H_2SO_4, HNO_3) se folosesc substanţe titrimetrice cu caracter bazic ($KHCO_3, Na_2CO_3, Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$) iar pentru titrarea bazelor ($NaOH, KOH$) care nu se pot cîntări precis, deoarece absorb apă şi dioxid de carbon din aer, se utilizează substanţe titrimetrice cu caracter acid: acid oxalic $(COOH)_2 \cdot 2\ H_2O$, acidul benzoic C_6H_5COOH, diiodatul de potasiu $KH(IO_3)_2$ etc.

Ca regulă generală pentru evitarea unor erori prea mari, stabilirea titrului unei soluţii se face direct cu substanţa etalon şi nu cu ajutorul altei soluţii, căreia la rîndul său i s-a stabilit titrul cu ajutorul unei substanţe etalon.

Dacă titrul unei soluţii s-a stabilit prin titrare cu ajutorul unei substanţe etalon în prezenţa unui anumit indicator atunci, în general, pentru titrările cu această soluţie se va lucra în prezenţa aceluiaşi indicator. In general, se va lucra cu o soluţie titrată pe cît posibil în aceleaşi condiţii în care s-a titrat soluţia respectivă cu substanţa etalon.

Pentru stabilirea titrului sînt necesare cel puţin două titrări, în scopul verificării concordanţei dintre rezultate. Cu cît numărul determinărilor este mai mare, cu atît titrul se va stabili mai precis.

Prepararea soluţiilor exact normale din soluţii aproximativ normale cu F > 1

Dintr-o soluţie aproximativ normală cu F > 1 se poate obţine prin diluare o soluţie exact normală. Pentru a se obţine n ml soluţie de o normalitate exactă (balonul cotat în care se efectuează operaţia are n ml), dacă soluţia este 10^{-p} normală, şi dacă echivalentul-gram este E, vor fi necesare $\frac{n.E.10^{-p}}{1000}$ g substanţă.

Dacă soluţia iniţială are titrul T, cantitatea de substanţă necesară calculată din relaţia de mai sus va fi cuprinsă în volumul, $m = \frac{n.E.10^{-p}}{1000\ T}$ ml care, diluaţi cu apă pînă la semn în balonul de n ml, vor da o soluţie 10^{-p} normală.

De exemplu, dacă dintr-o soluţie de NaOH, cu T = 0,00420 (F = 1,1) trebuie să se obţină 250 ml soluţie, 0,1 n atunci se vor întrebuinţa: $\frac{250 \cdot 40 \cdot 10^{-1}}{4,2} = \frac{1000}{4,2} = 238$ ml din această soluţie şi prin diluare pînă la semn într-un balon cotat de 250 ml se va obţine o soluţie exact 0,1 n.

Soluţiile de concentraţie exactă se pot prepara şi cu ajutorul fixanalelor. Fixanalele sînt fiole de sticlă închise, în interiorul cărora se află o cantitate exact cîntărită de substanţă etalon solidă sau un volum exact măsurat din soluţia de o anumită concentraţie a substanţei respective.

TITRIMETRIA (VOLUMETRIA) BAZATA PE REACŢII DE NEUTRALIZARE. ALCALIMETRIA SI ACIDIMETRIA

In alcalimetrie şi în acidimetrie determinările volumetrice se bazează pe reacţiile de neutralizare între acizi şi baze.

ALCALIMETRIA

Determinarea volumetrică a bazelor tari şi slabe, pre-

cum şi a sărurilor cu hidroliză alcalină dintr-o probă de analizat se face de obicei cu soluţii de acid clorhidric de diferite concentraţii, sau de acid sulfuric sau cu o substanţă etalon, mai ales acidul oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Prepararea şi titrarea unei soluţii de hidroxid de sodiu 10^{-1}n (0,1n)

Pentru prepararea unei soluţii de NaOH aproximativ decinormală se procedează astfel: se cîntăreşte la balanţa tehnică 4,5 -5 g de NaOH pur; Hidroxidul de sodiu cîntărit se introduce într-un pahar Berzelius sau într-o capsulă de porţelan şi se spală repede de două ori cu cantităţi mici de apă distilată, pentru ca pojghiţa de Na_2CO_3 de pe suprafaţa granulelor să fie înlăturată prin dizolvare. Spălarea nu este necesară, numai dacă suprafaţa hidroxidului de sodiu nu este carbonatată.

După spălare, hidroxidul de sodiu se introduce într-o sticlă de 1 litru perfect curată, care se dizolvă în 1000 ml apă distilată proaspăt fiartă sub agitare continuă, pînă cînd soluţia devine perfect omogenă. După răcirea soluţiei şi omogenizarea ei se stabileşte titrul.

Stabilirea titrului şi factorului soluţiei de NaOH aproximativ 1.10^{-1}n. (0,1n)

Titrul soluţiei de NaOH aproximativ decinormală poate fi determinat utilizînd o substanţă etalon, cum este de exemplu, acidul oxalic $C_2O_4H_2.2H_2O$, în prezenţa indicatorului fenolftaleină, după reacţia:

$$C_2O_4H_2.2H_2O + 2NaOH = C_2O_4Na_2 + 4H_2O$$

Modul de lucru. Într-un flacon conic de mărime potrivită perfect curat, se introduce o probă de acid oxalic, cîntărită la balanţa analitică, a cărei masă trebuie să fie cuprinsă între 0,1-0,2 g. Apoi, sub agitare continuă, se adaugă cu ajutorul pise-

tei 25-30 ml apă distilată proaspătă fiartă, pentru dizolvarea completă a acidului oxalic. După răcire, în soluţia astfel obţinută, se adaugă 2-3 picături fenolftaleină 1 % şi apoi se titrează cu soluţia de NaOH aproximativ decinormală, pînă la culoarea roz. Se încălzeşte la fierbere conţinutul flaconului, se răceşte şi se continuă titrarea pînă la colorarea soluţiei în roz pal persistent. Se citeşte pe biuretă cu precizie, volumul de NaOH aproximativ decinormal utilizat la această titrare. Se vor face cel puţin trei determinări.

Pentru a calcula titrul soluţiei de NaOH aproximativ decinormală se ţine seama de reacţia ce a avut loc, şi de faptul că un echivalent gram de acid oxalic ($\frac{126,068}{2}$ = 63,034 g) neutralizează un echivalent gram de hidroxid de sodiu (40,005 g). Notînd cu a g acid oxalic cîntărit şi cu n numărul de ml din soluţia de NaOH folosiţi pentru titrare, rezultă că:

63,034 g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ ..... 40,005 g NaOH

a g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ ..... X g NaOH

$$X = \frac{a \cdot 40,005}{63,034} = \text{g NaOH ce se află în n ml NaOH folosiţi la titrare}$$

Dacă V ml NaOH ..... X g NaOH

1 ml NaOH ..... T (titru)

$$T = \frac{X}{V} = \frac{a \cdot 40,005}{63,034 \cdot n}$$

Titrul teoretic (T_t) se calculează din relaţia:

$$T_t = \frac{E_{NaOH}}{n \cdot 1000} = \frac{40,005}{10 \cdot 100} = 0,0040 \text{ g/ml}$$

în care n reprezintă normalitatea soluţiei.

Factorul acestei soluţii este:

$$F = \frac{T \text{ real}}{T \text{ teoretic}} = \frac{T \text{ real}}{0,00400}$$

Presupunînd că cele trei valori ale titrului real sînt: T_1, T_2, T_3 iar ale factorului F_1, F_2, F_3, titrul, respectiv factorul soluţiei de NaOH aproximativ decinormală este media aritmetică a acestor valori : $T = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3}$; $F = \frac{F_1 + F_2 + F_3}{3}$

ACIDIMETRIE

Determinarea volumetrică a acizilor tari şi slabi, precum şi a sărurilor cu hidroliză acidă, se poate efectua cu o soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu.

Pentru determinarea cantităţii unui acid dintr-o probă de analizat se foloseşte de obicei o soluţie aproximativ decinormală de NaOH cu titru cunoscut.

Prepararea şi titrarea unei soluţii de acid clorhidric aproximativ 1.10^{-1}n (0,1n)

a) Prepararea soluţiei de acid clorhidric aproximativ 1.10^{-1}n(0,1 n).

Pentru prepararea unei soluţii de acid clorhidric aproximativ decinormală se foloseşte de regulă o soluţie de HCl 37,23 %, a cărei densitate (ρ) este de 1,19 g/cm^3. Cantitatea soluţiei de HCl 37,23 % în care se află 3,6457 g HCl, se calculează în modul următor :

37,23 g HCl se găsesc în .....100 g soluţie de HCl

3,6457 g HCl se vor găsi în..... Xg soluţie de HCl

$$X = \frac{3,6457.100}{37,23} = 9,7923 \text{ g soluţie de HCl}$$

iar volumul V al acestei soluţii va fi :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{9,79523}{1,19} = 8,23 \text{ ml soluţie de HCl}$$

Intr-un balon cotat de 1 litru, perfect spălat şi clătit de 2-3 ori cu apă distilată, se introduc cu o pipetă gradată 8,23 ml soluţie de HCl 37,23% (pentru ca erorile în minus să fie evitate, deoarece HCl este volatil), şi apoi amestecul soluţiilor din balonul cotat se completează cu apă distilată pînă la semn.

Balonul cotat în care s-a preparat soluţia de HCl aproximativ decinormală, se astupă cu dopul respectiv şi se agită de câteva ori, pentru omogenizarea perfectă a soluţiei din interior.

Soluţia de HCl preparată este aproximativ decinormală din cauza instabilităţii soluţiei concentrate de HCl, precum şi datorită erorilor efectuate în cursul măsurării volumelor de acid şi de apă. Din această cauză, soluţia respectivă poate fi utilizată ca titrant, numai dacă i se determină titrul şi factorul.

b) Stabilirea titrului şi factorului soluţiei de HCl aproximativ 1.10^{-1}n.

Titrul soluţiei de HCl aproximativ decinormală poate fi determinat cu ajutorul unei soluţii titrate de NaOH aproximativ decinormale.

Modul de lucru. În trei pahare de titrare se măsoară cu ajutorul unei biurete între 10-20 ml soluţie de acid clorhidric decinormal, se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină 0,1% în etanol. Se titrează cu soluţie aproximativ decinormală de hidroxid de sodiu, până în momentul când fenolftaleina virează, soluţia din paharul de titrare colorîndu-se în roz pal persistent.

Se notează cu V volumul soluţiei de hidroxid de sodiu cu titru cunoscut, consumat la titrare.

Calcularea titrului soluţiei de HCl se face pe baza reacţiei de neutralizare:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

după cum urmează:

40,005 g NaOH ..... reacţionează cu 36,465 g HCl

$V_{NaOH} \cdot T_{NaOH}$ g NaOH ..... reacţionează cu X g HCl

$$X = \frac{V_{NaOH} \cdot T_{NaOH} \cdot 36,465}{40,005} = \text{g HCl ce se găsesc în soluţia HCl luată în lucru}$$

dacă X g HCl se găsesc în.....V. ml soluţie HCl

T_{HCl} .....1 ml soluţie HCl

$$T_{HCl} = \frac{X}{V_{HCl}} = \frac{V_{NaOH} \cdot T_{NaOH} \cdot 36,465}{40,005 \cdot V_{HCl}}$$

Se calculează titrul soluţiei de HCl pentru fiecare determinare în parte, apoi se face media aritmetică a rezultatelor obţinute. Titrul mediu rezultat, este titrul soluţiei aproximativ decinormale de acid clorhidric.

Pentru stabilirea factorului soluţiei de HCl se foloseşte fie relaţia :

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}} = \frac{T_{real}}{0,0036465}$$

fie pornind de la relaţia echivalenţei pentru fiecare determinare:

$$V_{HCl} \cdot F_{HCl} = V_{NaOH} \cdot F_{NaOH}$$

de unde :

$$F_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot F_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

La urmă se face media aritmetică a celor trei factori. Factorul mediu rezultat, F_{HCl}, este factorul soluţiei aproximativ decinormale de HCl.

Cu soluţia de HCl aproximativ 0,1 n al cărei factor şi titru sînt cunoscute se pot doza volumetric, de exemplu, soluţii de borax, $Na_2B_4O_7 . 10\ H_2O$, NH_3, NaOH.

Dozarea titrimetrică (volumetrică) a unei soluţii de H_2SO_4 aproximativ 0,1 n

Se procedează exact ca în cazul dozării acidului clorhidric. Titrul respectiv factorul soluţiei de H_2SO_4 se calculează astfel :

40,005 g NaOH reacţionează cu .....49,04 g H_2SO_4

$V_{NaOH} \cdot T_{NaOH}$ g NaOH reacţionează cu..... X g H_2SO_4

$$X = \frac{V_{NaOH} \cdot T_{NaOH} \cdot 49,04}{40,005} = g\ H_2SO_4$$ ce se găsesc în V ml soluţie H_2SO_4 luată în lucru

V ml soluţie H_2SO_4 conţin..... X g H_2SO_4

1 ml soluţie H_2SO_4 ..... $T_{H_2SO_4}$

$$T = \frac{X}{V_{H_2SO_4}} = \frac{V_{NaOH} \cdot T_{NaOH} \cdot 49,04}{40,005 \cdot V_{H_2SO_4}}$$

Factorul soluţiei aproximativ 0,1 n de H_2SO_4 se calculează după relaţia :

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}} = \frac{T_{real}}{0,004904}$$

DETERMINAREA DURITĂŢII APEI

Apele naturale conţin dizolvate o serie de săruri cu care vin în contact. Apa cu un conţinut relativ mare de săruri de calciu şi magneziu se numeşte apă dură. Prin duritatea apei se înţelege totalitatea sărurilor alcalino-pământoase care se găsesc în apă. Apa dură nu este potabilă datorită gustului său neplăcut, nu face spumă cu săpunul, nu fierbe bine legumele şi nu poate fi utilizată în industrie, deoarece prin fierbere depune o crustă pe pereţii cazanelor (piatră de cazan), care micşorează transmisia căldurii, necesitînd un conţinut sporit de combustibil.

Duritatea apei este de două feluri: duritate temporară (d_t), reprezentată prin conţinutul ei în carbonaţi acizi de calciu şi magneziu: $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ şi duritate permanentă (d_p), reprezentată de celelalte săruri solubile de calciu şi de magneziu pe care le conţine (cloruri, sulfaţi, azotaţi,etc.).Su-

celor două durităţi (d_t) + (d_p) reprezintă <u>duritatea totală</u> (d). Duritatea apei se exprimă în grade de duritate, corespunzător concentraţiilor sărurilor respective. Astfel: un grad german de duritate corespunde la 10 mg CaO la litru de apă, iar un grad francez de duritate corespunde la 1o mg $CaCO_3$ la 1 litru de apă.

Din punct de vedere al gradelor de duritate totală apele se clasifică după cum urmează:

ape foarte moi .....(0 - 4)	ape relativ dure .... (12-18)
ape moi .....(4 - 8)	ape dure ..... (18-30)
ape mijlocii .....(8- 12)	ape foarte dure ..... (> 30)

Duritatea temporară poate fi înlăturată prin fierbere, cînd carbonaţii acizi trec în carboranţi neutri, care se precipită:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Prin aceasta, carbonaţii acizi dispar ca generatori de duritate, de unde şi denumirea de duritate temporară.

Duritatea permanentă poate fi îndepărtată prin tratarea apei cu carbonat alcalin în exces. De exemplu:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

<u>Determinarea durităţii temporare</u>

Principiul metodei constă în dozarea volumetrică a carbonaţilor acizi de calciu şi magneziu cu un acid tare, de obicei cu HCl 0,1 n în prezenţa metiloranjului (indicator). Au loc reacţiile:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\ HCl = CaCl_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\ HCl = MgCl_2 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O$$

Materialul necesar. Apă de analizat, soluţie titrată de HCl aproximativ 0,1 n, metiloranj, apă distilată, soluţie apoasă aproximativ 0,1 n de NaOH + Na_2CO_3; balon cotat, biurete, tripied, sită metalică, bec de gaz, pahar Berzelius.

Modul de lucru. Intr-un pahar conic se măsoară precis cu biureta 100 ml din apa de analizat şi se titrează, la rece, în prezenţa a 3-4 picături de metiloranj, cu o soluţie de HCl 0,1 n pînă ce indicatorul virează de la galben la portocaliu.

Se fierbe 2-3 minute, se răceşte, iar în cazul cînd culoarea a revenit la galben, se continuă titrarea cu HCl pînă la portocaliu. Numărul de n ml de HCl 0,1 n utilizaţi la titrare reprezintă miligrame echivalenţi $CaO(CaCO_3)$ cuprinşi în volumul de apă titrată. Rezultatul se poate exprima în grade de duritate germane, sau în grade franceze, sau în milivali/l. STAS-urile noastre (3026 - 62 şi 7313 - 70) au adoptat gradul german de duritate sub denumirea simplă de grad de duritate.

Gradele de duritate temporară la litru de apă se calculează după relaţia:

$$gCaO = \frac{n \cdot T \cdot 2,803}{3,6465}$$ grade germane de duritate temporară, în care n şi T sînt volumul, respectiv titrul HCl, sau:

$$gCaCO_3 = \frac{n \cdot T \cdot 5,0035}{3,6465}$$ grade franceze de duritate temporară, în care n şi T sînt volumul, respectiv titrul soluţiei de HCl.

Determinarea durităţii permanente

Modul de lucru. Intr-o capsulă de mărime potrivită se introduc 100 ml apă de analizat, se adaugă un exces (25 ml) de soluţie titrată de Na_2CO_3 0,1 n şi apoi totul se evaporă la

uscare pe baie de apă. In timpul evaporării au loc următoarele reacţii:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3$$

$$MgCl_2 + Na_2CO_3 = 2\ NaCl + MgCO_3$$

Reziduul din capsulă se reia cu puţină apă proaspătă fiartă, se filtrează, se spală de 4 ori cu apă caldă, se răceşte şi apoi se titrează cu HCl 0,1 n, în prezenţă de metiloranj.

De exemplu, dacă la titrarea filtratului s-au consumat 21,5 ml HCl 0,1 n înseamnă că pentru precipitarea sărurilor de calciu şi magneziu s-au utilizat 3,5 ml Na_2CO_3 0,1 n. Prin urmare, duritatea permanentă este 3,5 miliechivalenţi, adică egală cu 3,5 x 2,8 = 9,8 grade germane.

Determinarea durităţii totale (Metoda Wartha-Pfeifer)

După cum s-a arătat mai înainte, suma celor două durităţi (dt + dp = d) reprezintă duritatea totală.

Titrimetric, duritatea totală a apei poate fi determinată direct prin metoda Wartha-Pfeifer.

Principiul metodei constă în precipitarea ionilor de calciu şi de magneziu cu ajutorul unei soluţii 0,1 n de NaOH + Na_2CO_3 în părţi egale (aşa numita leşie), care se adaugă în exces şi apoi titrarea excesului de leşie cu HCl 0,1 n.

Sărurile de calciu sînt precipitate de către Na_2CO_3, iar cele de magneziu de către NaOH conform reacţiilor:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ NaCl$$

$$MgCl_2 + 2\ NaOH = Mg(OH)_2 + 2\ NaCl$$

Precipitatul se îndepărtează prin filtrare, iar excesul de leşie (NaOH + Na_2CO_3) se titrează cu HCl 0,1 n.

Prepararea şi titrarea soluţiei de NaOH + Na_2CO_3(leşie)

Soluţia decinormală de leşie trebuie să conţină în echivalenţă de trei ori mai mult Na_2CO_3 decît NaOH.

Se va cîntări: $\frac{3}{4} \cdot \frac{0,1}{2} Na_2CO_3 = \frac{3}{4} \cdot 0,1 \cdot \frac{106}{2} = 4$ g Na_2CO_3 (anhidru) şi $\frac{1}{4} \cdot 0,1$ NaOH $= \frac{1}{4} \cdot 0,1 \cdot 40 = 1$ g NaOH care se dizolvă într-un litru de apă distilată, într-un balon cotat.

Titrul leşiei se exprimă în mg CaO sau mg $CaCO_3$ şi se stabileşte cu HCl 0,1 n în prezenţa metiloranjului pînă ce indicatorul virează de la galben la portocaliu, după care se fierbe 2-3 minute şi dacă la răcire culoarea revine la galben se continuă titrarea pînă la portocaliu.

Dacă pentru 20 ml leşie s-au consumat n ml HCl 0,1 n, cu factorul F, atunci titrul leşiei exprimat în mg CaO va fi:

$$T_{mgCaO} = \frac{n. F. 2,804}{20} \text{ sau } T_{mg\ CaCO_3} = \frac{n. F. 5,004}{20}$$

Modul de lucru. Se măsoară 100 ml din apa de analizat exact neutralizată (proba pe care s-a determinat duritatea temporară), se adaugă un exces de leşie (20-40 ml), se fierbe timp de 4-5 minute, cînd precipită $CaCO_3$ şi $Mg(OH)_2$ şi apoi se lasă să se răcească. După răcire se trece cantitativ soluţia şi precipitatul într-un balon cotat de 200 ml. Se spală paharul cu apă distilată fiartă, se completează pînă la marcă cu apă distilată şi apoi se agită bine pentru omogenizare, după care se filtrează pe un filtru cret uscat, într-o biuretă uscată. Din filtrat se măsoară exact 100 ml într-un vas conic şi se titrează excesul de leşie cu HCl 0,1 n în prezenţa indicatorului metiloranj. Se fierbe 2-3 minute, se răceşte şi în cazul cînd culoarea revine la galben, se continuă titrarea pînă la viraj constant.

Dacă, de exemplu, s-au folosit 30 ml leşie care are T = 2,25 mg CaO pentru 100 ml apă, într-un balon cotat de 200 ml, iar pentru titrarea celor 100 ml de filtrat, măsurat din balonul cotat de 200 ml, care conţine excesul de leşie corespunzător, s-au folosit 6,0 ml HCl 0,1 n cu F= 0,986, pentru calcularea durităţii totale exprimată în grade germane se face următorul raţionament.

Cei 30 ml leşie corespund la 30.2,25 = 67,50 mg CaO. Leşia din cei 100 ml filtrat corespunde la 6,0.0,986.2,804=16,78 mg CaO şi deci în 200 ml sînt 16,78.2= 33,56 mg CaO corespunzător excesului de leşie. Duritatea totală va fi prin urmare :

67,50 - 33,56 = 33,94 grade germane

Apa analizată este deci foarte dură.

Duritatea permanentă se poate calcula scăzînd duritatea temporară din duritatea totală, precum şi cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Determinarea durităţii permanente cu schimbători de ioni.

Duritatea permanentă a apei se poate determina cu ajutorul schimbărilor de ioni. Schimbătorii de ioni sînt substanţe naturale sau produse sintetice alcătuite dintr-un schelet macromolecular insolubil ce conţine şi ioni mobili care pot fi uşor schimbaţi cu ionii cu acelaşi sarcină din soluţiile de electrolit. Cationiţii sînt schimbători de cationi şi anioniţii - schimbători de anioni. Ei se pot reprezenta prin formule generale :

H - R (cationiţi);

HO - R (anioniţi) ;

unde R reprezintă scheletul macromolecular.

La trecerea apei dure pe o coloană cu schimbători de ioni de forma H-R, ionii de Ca^{2+} şi de Mg^{2+} conţinuţi în apă sînt

schimbaţi cu ionii de H^+ ai cationitului, iar efluentul (apa trecută prin schimbător) va conţine acizii corespunzători sărurilor care dau duritatea temporară şi permanentă. Reacţiile de schimb sînt:

$$2H\text{-}R + Ca(HCO_3)_2 = CaR_2 + 2H_2CO_3(2CO_2 + 2H_2O)$$

$$2H\text{-}R + Mg(HCO_3)_2 = MgR_2 + 2H_2CO_3(2CO_2 + 2H_2O)$$

$$2HR + CaCl_2 = R_2Ca + 2HCl$$

$$2HR + MgCl_2 = R_2Mg + 2HCl$$

Pentru a afla duritatea permanentă, se determină aciditatea efluentului prin titrare cu o soluţie de NaOH 0,1 n în prezenţa indicatorului fenolftaleină pînă la apariţia culorii slab-roz şi încălzind soluţia la fierbere. Prin fierbere se îndepărtează acidul carbonic, precum şi CO_2 care se absoarbe din mediul ambiant în timpul operaţiei de titrare .

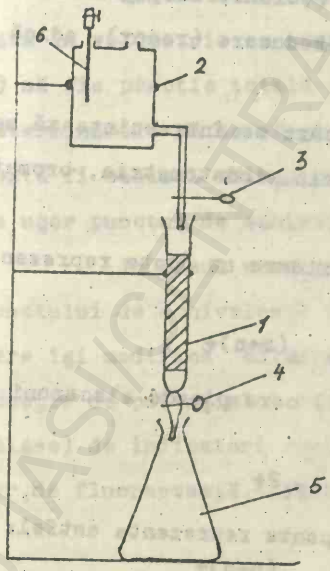


Fig. 103

Aparatură şi substanţe: o coloană de sticlă, biuretă, flacon Woolff, flacon Erlenmeyer, pipetă, stativ, cleme, probă de apă de analizat, cationit, soluţie de NaOH 0,1 n, fenolftaleină.

Modul de lucru. Se montează instalaţia ca în figura 103. Din vasul 2 se lasă să curgă apa de analizat prin coloana cu cationit 1, reglîndu-se debitul prin clemele 3 şi 4 la 1ml/min.

Efluentul este culeş în flaco-

nul conic 5. Din efluentul cules se pipează 100 ml într-un alt flacon Erlenmayer şi se titrează apoi cu o soluţie de NaOH 0,1 n în prezenţă de indicator metiloranj pînă la apariţia culorii galbene.

Calculul durităţii permanente se face astfel:

1 ml sol. NaOH 0,1 n ..... 1 ml sol.HCl 0,1 n,

dar: 1 ml sol HCl 0,1 n ..... $2,8^{o}$ germane de duritate

Rezultă că 1 ml sol NaOH 0,1 n corespunde la $2,8^{o}$ duritate germane. Ţinînd seama de numărul de ml de soluţie NaOH 0,1 n folosiţi la titrare, duritatea permanentă exprimată în grade duritate germane.

TITRIMETRIA (VOLUMETRIA) PRIN REACŢII DE OXIDO-REDUCERE (REDOX)

Determinările titrimetrice (volumetrice) prin această metodă au la bază o reacţie de oxido-reducere (redox), adică reacţii cu schimb de electroni.

După reacţia şi reactivul care se întrebuinţează se deosebesc: permanganometria, iodometria, iodatometria, bromatometria, dicromatometria etc.

In general, o reacţie de oxidare se poate reprezenta astfel:

$$A^{m+} - ne^{-} \longrightarrow A^{(m+n)+}$$

în care A este elementul (partenerul) care pierde electroni şi prin urmare se oxidează. De exemplu:

$$Fe - 2e^{-} \longrightarrow Fe^{2+}$$

O reacţie de reducere se poate reprezenta astfel:

$$B^{p+} + ne^{-} \longrightarrow B^{(p-n)+}$$

în care B este elementul (partenerul) care cîştigă electroni şi prin urmare se reduce. De exemplu:

$$Mn^{7+} + 5e \longrightarrow Mn^{2+} \text{ sau: } MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

într-o reacţie de oxido-reducere cele două fenomene de oxidare şi reducere au loc concomitent, deoarece electronii pe care îi pierde un partener oxidîndu-se sînt primiţi de un alt partener al reacţiei care se reduce.

Din acest motiv, cele două reacţii generale de oxidare şi reducere se pot scrie împreună, considerîndu-le reversibile, ceea ce corespunde realităţii în foarte multe cazuri:

$$A^{m+} + B^{p+} \rightleftharpoons A^{(m+n)+} + B^{(p-n)+}$$

Pentru ca o reacţie de oxido-reducere să poată fi utilizată în volumetrie ea trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: 1) să fie practic totală şi să decurgă cu viteză mare, pentru ca determinările să se efectueze într-un timp relativ scurt; 2) să poată fi sesizat sfîrşitul reacţiei, respectiv să se poată determina uşor punctul de echivalenţă.

In cazul reacţiilor de oxido-reducere, pentru sesizarea punctului de echivalenţă se folosesc aşa numiţii indicatori redox, care îşi modifică culoarea ca urmare a modificării structurii în funcţie de potenţialul redox al soluţiei. Există mai multe grupe (clase) de indicatori redox şi anume: de culoare, reactivi ai ionilor, de fluorescenţă, turbidimetrici etc.

PERMANGANATOMETRIA

După cum arată şi numele în permanganatometrie se foloseşte ca reactiv permanganatul de potasiu, care este un foarte bun oxidant.

In funcţie de concentraţia ionilor de hidrogen, respectiv pH-ul soluţiei în care se lucrează, manganul din permanganat poate accepta cinci, trei sau un electron, trecînd în treptele de oxidare (valenţă) corespunzătoare: II, IV, VI. In consecinţă, soluţia de permanganat poate funcţiona ca oxidant în trei moduri diferite, iar puterea oxidantă a permanganatului scade odată cu creşterea pH-ului soluţiei.

Astfel, în mediu puternic acid, anionul MnO_4^- în care manganul este în stare de oxidare 7^+ acceptă 5 electroni trecînd în mangan :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

In acest caz, echivalentul — gram al permanganatului este egal cu greutatea sa moleculară împărţită la 5.

$$\text{Echivalentul-gram} = \frac{KMnO_4}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,606$$

Prepararea şi titrarea soluţiei de $KMnO_4$ aproximativ 0,1n

a) Prepararea soluţiei de permanganat de potasiu aproximativ decinormală 1.10^{-1}n (0,1 n)

In mediu puternic acid (pH≃ 0) echivalentul $KMnO_4$ este $KMnO_4/5$, deci 158,03 : 5 = 31,606.

Pe o sticlă de ceas se cîntăreşte la o balanţă tehnică o cantitate de $KMnO_4$ ceva mai mare decît cea calculată (3,160 de exemplu 3.20 g.

Cantitatea de substanţă cîntărită se introduce într-o sticlă de 1 litru, de culoare închisă (de preferat brună), perfect curată spălată cu amestec oxidant ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$). Se completează cu apă distilată pînă la 1000 ml, soluţia se omogenizează bine, iar sticla se astupă cu un dop perfect etanş şi se lasă 7-8 zile la întuneric, la temperatura camerei, pentru stabilizare. In acest timp, impurităţile organice sau alte substanţe reducătoare sînt oxidate. Trebuie evitată acoperirea sticlelor cu dopuri de plută sau de cauciuc.

Soluţia se păstrează în sticle de culoare închisă şi la întuneric, deoarece lumina catalizează descompunerea permanganatului de potasiu. Sticla trebuie spălată în prealabil cu amestec oxidant, deoarece diferite substanţe organice , microorganismele etc., reduc $KMnO_4$ la dioxid de mangan. Dacă în timpul celor 7-8 zile se formează un strat de MnO_2 (prin reducerea permanganatului de potasiu) depozitat pe fundul sticlei, soluţia respectivă trebuie filtrată printr-o pîlnie cu placă de sticlă poroasă G_3 sau G_4 (nu se foloseşte hîrtie de filtru). Pentru titrare se folosesc biurete cu robinet de sticlă uns cu puţin acid sulfuric concentrat şi nu cu vaselină sau altă unsoare de robinete.

In loc de a fi păstrată 7-8 zile, soluţia de permanganat de poatsiu se fierbe, menţinîndu-se pe o baie de apă în fierbere timp de o oră şi apoi se filtrează. După răcire i se stabileşte titrul. Preparată astfel, soluţia de $KMnO_4$ nu-şi schimbă titrul mai multe luni (trebuie însă verificat aproximativ odată pe lună). Soluţiile mai diluate decît 0,1 n sînt mai puţin stabile.

b) Stabilirea titrului soluţiei de $KMnO_4$ aproximativ 0,1 n.

Pentru stabilirea concentraţiei unei soluţii de $KMnO_4$ aproximativ decinormală se foloseşte ca reducător una din următoarele substanţe etalon: acidul oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, oxalatul de disodiu $Na_2C_2O_4$, trioxidul de diarsen As_2O_3, sulfatul dublu de diamoniu şi fer (II) hexahidratat (sarea Mohr), $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, precum şi soluţie titrată de $Na_2S_2O_3$.

Dacă pentru stabilirea concentraţiei soluţiei de $KMnO_4$ se utilizează acidul oxalic, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, comportarea acestuia ca reducător se datoreşte faptului că un anion gram $C_2O_4^{2-}$, cedînd 2 electroni unui cation Mn^{7+}, se transformă în doi moli de CO_2, iar un cation Mn^{7+}, primind 5 electroni, se reduce la cation Mn^{2+}:

$$C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons 2CO_2$$

$$Mn^{7+}(O^{2-})_4 + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

Inmulţind prima ecuaţie cu 5 şi a doua cu 2, reacţia dintre $KMnO_4$ şi $H_2C_2O_4$ în prezenţa acidului sulfuric poate fi reprezentată prin ecuaţia chimică:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10\,CO_2$$

Echivalentul gram al acidului oxalic, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, care este un acid dibazic, se obţine prin împărţirea masei sale molare la doi:

$$E.g.\ C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O = \frac{126,065}{2} = 63,034\ g$$

Modul de lucru. Se cîntăresc la balanţa analitică diferite cantităţi de acid oxalic, $(H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O)$, cuprinse între 0,10-0,20 g, ce se introduc în pahare de titrare. In fiecare pa-

har se adugă cîte 40-50 ml apă distilată şi 10 ml H_2SO_4 (1:1). Apoi se încălzeşte soluţia la 70-80°C pentru accelerarea procesului de oxidare.

Biureta cu robinet care se va folosi la titrare, în prealabil se spală bine cu amestec oxidant, cu apă distilată şi, înainte de utilizare, se clăteşte de 2-3 ori cu cantităţi mici (4-6 ml) din soluţia de $KMnO_4$ folosită ca titrant.

In timp ce titrantul se adaugă cu picătura, conţinutul paharului se agită puternic, pînă cînd culoarea violetă a anionilor de permanganat dispare. Agitarea puternică este obligatorie, deoarece la începutul titrării, în aşa numită perioadă de incubaţie, viteza reacţiei dintre $KMnO_4$ şi $H_2C_2O_4$ este relativ mică. Pe măsură ce ionii $Mn^{7+}(O^{2-})_4$ sînt reduşi la cationi Mn^{2+}, în cadrul aşa numitei perioade de inducţie, viteza reacţiei redox fiind relativ mare, titrarea se desfăşoară în condiţii normale (în mod obişnuit).

In această titrare, permanganatul, adică titrantul, îndeplineşte în acelaşi timp şi rolul de indicator. De aceea, mai ales spre sfîrşitul titrării, titrantul se adaugă picătură cu picătură, pînă cînd conţinutul paharului devine roz pal, persistent. Dacă soluţia din paharul de titrare nu este suficient de acidă, deoarece cantitatea de H_2SO_4 adăugată a fost insuficientă, în decursul titrării se formează un precipitat de MnO_2 care trebuie dizolvat. In acest scop se mai adaugă H_2SO_4(1:1) pînă la dizolvarea completă a precipitatului de dioxid de mangan.

Dacă volumul soluţiei de permanganat de potasiu aproximativ 0,1 n folosit pentru titrare este V_{KMnO_4} iar cantitatea de

...id oxalic cîntărită la balanţa analitică este a g, titrul so-...ţiei aproximativ decinormale de $KMnO_4$ se calculează pe baza ...mătorului raţionament:

63,034 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ reacţionează cu.....31,609 g $KMnO_4$

a g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ reacţionează cu ..... X g $KMnO_4$

$$X = \frac{a \cdot 31,609}{63,034} = \text{g } KMnO_4 \text{ ce se găsesc în } V_{KMnO_4} \text{ soluţie utilizată la titrare}$$

V_{KMnO_4} ml soluţie $KMnO_4$ conţin ..... X g $KMnO_4$

1 ml soluţie $KMnO_4$ " ..... T

$$T = \frac{X}{V_{KMnO_4}} = \frac{a \cdot 31.609}{63,034 \cdot V_{KMnO_4}}$$

Titrul real al soluţiei de permanganat de potasiu aproximativ 0,1 n se calculează făcînd media aritmetică a celor 3 rezultate: T_1, T_2, T_3.

$$\text{Titrul real mediu } (T_r m) = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3}$$

$$\text{Normalitatea soluţiei: } n = \frac{T_r m \cdot 1000}{E_{KMnO_4}}$$

Dozarea permanganometrică a cationului Fe^{2+}

Cationii Fe^{2+} se titrează cu soluţie de permanganat de potasiu în mediu de acid sulfuric. De exemplu, în cazul sulfatului de fer (II), $FeSO_4$, are loc următoarea reacţie redox:

$$2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\ MnSO_4 + 5\ Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$$

sau ionic:

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

Are loc oxidarea cationului Fe^{2+} la cation Fe^{3+}.

Din reacţiile de mai sus se constată următorul schimb de electroni:

$$2\ Fe^{2+} - 2\ e^- \longrightarrow 2\ Fe^{3+}$$

$$Mn^{7+} + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+}$$

Cationii Fe^{3+}, fiind coloraţi în galben, împiedică observarea virajului de la violet la roz pal. Pentru a evita acest incovenient, înainte de a începe titrarea, se adaugă acid fosforic, H_3PO_4, care complexează Fe^{3+} colorat, formînd complecşi incolori, încît virajul de la violet la roz pal poate fi observat uşor.

Materialul necesar. Proba de analizat ($FeSO_4$ sau altă sare de Fe II), H_2SO_4 20 % sau H_2SO_4 98 %, H_3PO_4 90 %, soluţie de $KMnO_4$ aprox. 0,1 n. titrată, soluţie de feroină 1 %, apă distilată; pahar de titrare, biuretă.

Modul de lucru. Intr-un pahar de titrare se introduce cantitativ proba de analizat, cîntărită exact la balanţa analitică ($FeSO_4$ sau altă sare de fer divalent, solidă sau în soluţie). Se adaugă apă distilată pînă se obţine un volum de 80-100 ml soluţie, apoi se acidulează cu 15 ml H_2SO_4 20 % sau cu 2 ml H_2SO_4 98 %. Se mai adaugă circa 5 ml soluţie H_3PO_4 90 %, se agită bine pentru omogenizare şi apoi se titrează cu soluţie de permanganat aproximativ 0,1 n titrată, sub agitare continuă, pînă cînd conţinutul paharului de titrare devine roz-pal.

Pentru determinarea punctului de echivalenţă, mai exact a punctului final al titrării cu soluţii diluate (0,01-0,001n)

de $KMnO_4$, se utilizează ca indicator <u>feroina</u>, care este o combinaţie complexă a orto-fenantrolinei $C_{12}H_8N_2$ cu ferul (II). Feroina (2-3 picături soluţie 1 % în soluţie normală de H_2SO_4) virează de la roşu la albastru pal.

In cazul reacţiilor redox, un echivalent-gram reprezintă raportul dintre un mol de substanţă şi numărul electronilor transferaţi de la reducător la oxidant:

$$E = \frac{1 \text{ mol de substanţă}}{ne^-}$$

în care ne^- reprezintă numărul electronilor transferaţi. De exemplu, pentru a fi oxidat la Fe^{3+}, Fe^{2+} trebuie să cedeze 1 electron.

$$Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$$

echivalentul - gram al ferului în această reacţie redox este:

$$E_{Fe} = \frac{55,84 \text{ g}}{1}$$

Notînd cu V ml soluţie de $KMnO_4$ utilizaţi la titrare, cu V_1 ml soluţie de analizat, cu F factorul soluţiei de $KMnO_4$, se face următorul raţionament pentru calcularea cantităţii de fer din proba de analizat:

$$\begin{array}{l} 31,606 \text{ g } KMnO_4 \ldots\ldots\ldots\ldots 55,84 \text{ g } Fe^{2+} \\ V.T_{KMnO_4} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots X \text{ g } Fe^{2+} \end{array}$$

X = g Fe^{2+} în V_1 ml luaţi în analiză.

$$\begin{array}{l} V_1 \text{ ml soluţie de analizat} \ldots\ldots\ldots X \text{ g } Fe^{2+} \\ 100 \text{ ml} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots Y \end{array}$$

$$Y = \frac{100.X}{V_1} = \text{g } Fe^{2+}/100 \text{ ml soluţie de analizat.}$$

Concentraţia ferului se poate calcula şi în g % cînd substanţa de analizat este solidă.

Observaţii. Dacă în mediul de reacţie există acid clorhidric, odată cu oxidarea cationilor Fe^{2+} la cationi Fe^{3+} se produce şi oxidarea anionilor Cl^- la molecule Cl_2. Volumul soluţiei de $KMnO_4$ aproximativ 0,1 n, utilizat la titrare, este în acest caz mai mare decît cel folosit în lipsa acidului clorhidric, fapt care generează, desigur, erori în plus în cursul titrării. Acest neajuns poate fi evitat, dacă în paharul de titrare se adaugă 15-20 ml soluţie sulfat de mangan, $MnSO_4$.

Titrarea cu soluţia de $KMnO_4$ aproximativ 0,1 n se face la temperatură obişnuită, pînă cînd conţinutul paharului de titrare devine roz pal persistent.

Dozarea permanganometrică a cationului Ca^{2+}

Dozarea calciului se face cu permanganat după două procedee:

a. dozarea ionului oxalic legat de calciu, b. precipitarea calciului cu un exces de acid oxalic titrat şi apoi se retitrează acest exces. În cele ce urmează se descrie prima metodă.

La soluţia unei sări de calciu ce conţine a g substanţă de analizat, se adaugă 4-5 picături de HCl n, apoi soluţie de acid oxalic în exces. Se fierbe şi se neutralizează cu amoniac pînă la miros slab de amoniac. Se filtrează şi se lasă în repaus 5-10 ore, se spală precipitatul de CaC_2O_4 cu apă caldă pînă nu mai conţine oxalat. Pentru aceasta se ia 0,5 - 1,0 ml din filtrat, se acidulează cu 2 picături de H_2SO_4 n şi o picătură de $KMnO_4$ 0,01 n. Dacă soluţia rămîne roz, spălarea s-a terminat.

Se sparge filtrul cu o baghetă subţire şi cu ajutorul pisetei se aduce precipitatul într-un flacon conic. Se spală bagheta şi filtrul cu H_2SO_4 1n, şi apoi cu apă caldă. Se adaugă în flacon 20 ml H_2SO_4 20 %, se încălzeşte la 70-80°C şi apoi se titrează cu permanganat 0,1 n.

Au loc următoarele reacţii:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8H_2O$$

Cantitatea de calciu din probă se calculează după următorul raţionament:

31,606 g $KMnO_4$ ..... 63,034 g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$

$V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4}$ ..... X g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$

$$X = \frac{V_{KMnO_4} \cdot T_{KMnO_4} \cdot 63,034}{31,606}$$

63,034 g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ ..... 20 g Ca^{2+}

X g $C_2O_4H_2 \cdot 2H_2O$ ..... Y g Ca^{2+}

$$Y = \frac{X \cdot 20}{63,034} = \text{g } Ca^{2+} \text{ în a g substanţă de analizat}$$

a g subst. de analizat ..... Y g Ca^{2+}

100 " " ..... Z g Ca^{2+}

$$Z = \frac{Y \cdot 100}{a} = \text{g } Ca^{2+} \%$$

IODOMETRIA

Iodometria este o metodă redox oxidimetrică care în principiu se bazează pe următoarea reacţie redox cantitativă:

$$I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-$$

care are loc la un pH relativ mic (0-7), potențialul redox normal E^0, fiind egal cu 0,62 volți.

Fiind comodă și foarte exactă, metoda iodometrică are o largă utilizare practică.

In reacția redox respectivă, echilibrul este deplasat spre dreapta atunci cînd iodul oxidează substanțe reducătoare. Toți reducătorii (donatorii de electroni) al căror potențial redox este mai mic decît 0,62 volți, cum sînt de exemplu tiosulfatul de disodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$, aldehida formică (formaldehida), CH_2O, hidrazida acidului izonicotinic (hidrazida izonicotinică, H.I.N.) cedează electroni iodului, oxidîndu-se, iar iodul, acceptînd electronii cedați, se reduce la anion de iodură. In acest caz echilibrul chimic al reacției redox este deplasat spre dreapta: un mol de iod, primind doi electroni de la unul dintre reducătorii menționați, este redus la 2 anioni de iodură, în timp ce reducătorul respectiv este oxidat. Așa se explică faptul că soluțiile reducătorilor menționați pot fi titrate direct cu ajutorul iodului.

Deoarece solubilitatea iodului în apă este mică, se lucrează în soluții de iodură de potasiu KI. Prin dizolvarea iodului în soluție de KI se formează combinația complexă, instabilă, numită triiodură de potasiu, $K\left[I_3\right]$:

$$I_2 + KI \rightleftharpoons K\left[I_3\right]$$

sau

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

De aceea în soluţii de ioduri unde există anionul de triiodură, I_3^-, sistemul redox (reacţia redox) este:

$$I_3^- + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,I^-$$

Reacţia are loc în aceleaşi condiţii de pH (0-7), potenţialul redox normal, E^0, fiind însă de 0,54 volţi.

In prezenţa unor oxidanţi (acceptori de electroni) mai puternici, al căror potenţial redox este mai mare decît 0,54 volţi, de exemplu: permanganaţii, Cu^{2+}, Fe^{3+}, cromaţii, dicromaţii, apa oxigenată etc., echilibrul chimic din ultima reacţie redox este deplasat spre stînga, mai ales în mediu acid. Anionii de iodură, fiind reducători cedează electroni oxidanţilor menţionaţi care sînt reduşi. In acelaşi timp anionii de iodură sînt oxidaţi la anioni de triiodură (3 anioni de iodură cedează 2 electroni unor oxidanţi care sînt reduşi, din 3 anioni de iodură rezultînd în acelaşi timp un anion de triiodură).

Reacţiile anionului de iodură cu unii oxidanţi fiind cantitative, sînt utilizate în iodometrie. Astfel, în reacţia tiosulfatului de disodiu pentahidratat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ cu $K[I_3]$: $2\,Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O + K[I_3] = Na_2S_4O_6 + 2\,NaI + KI + 10\,H_2O$, 2 moli de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ cedează 2 electroni unui mol de iod, fiind oxidaţi la un mol de tetrationat de disodiu, $Na_2S_4O_6$, în timp ce un mol de iod este redus la 2 moli de iodură de sodiu, NaI.

In cazul sistemului redox:

$$2\,S_2O_3^{2-} - 2\,e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$$

Reacţia dintre $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ şi $K[I_3]$ are loc în prezenţa amidonului, ca indicator, care dă o coloraţie albastră, intensă. Coloraţia dispare prin încălzirea soluţiei în jur de 80°C

şi reapare la temperatură obişnuită.

Indicatorul cel mai întrebuinţat în iodometrie este amidonul $(C_6H_{10}O_5)_n$. Ca indicatori, în iodometrie se mai utilizează α-naftol-flavona, mai ales în cazul în care se lucrează cu soluţii foarte diluate (10^{-3} n), a căror coloraţie albastră cu iodul este mai sensibilă decît a amidonului.

Prepararea soluţiei de amidon 1 %

Materialul necesar. Amidon solubil, $HgCl_2$, soluţie de $ZnCl_2$, apă distilată; pahare de laborator, sticlă de ceas, pîlnie, stativ cu clemă, inel cu mufă, mojar, vergea de sticlă, sită metalică cu azbest, bec de gaz.

Modul de lucru. Se dizolvă 1 g amidon solubil în 100 ml apă distilată fierbinte şi apoi se filtrează. Pentru evitarea fermentării, se adaugă în filtrat 0,1 g $HgCl_2$.

Prepararea unei soluţii de tiosulfat de disodiu

$Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ aproximativ 0,02 n

Din reacţia tiosulfatului de disodiu pentahidratat cu iodul, menţionată la pag.344, rezultă că echivalentul-gram al tiosulfatului de disodiu pentahidratat, $E_{Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O}$, este însăşi masa moleculară relativă a acestuia (M = 248,183), iar echivalentul-gram al iodului, E_{I_2}, este jumătate dintr-un mol de iod, adică 253,82 g/2 = 126,91 g, întrucît:

$$2\ S_2O_3^{2-} - 2\ e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} \quad ; \quad I_2 + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ I^-$$

Materialul necesar. Tiosulfat de disodiu pentahidratat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, apă distilată; sticlă de 1 litru, flacon cotat

de 1 litru, sită metalică cu azbest, inel cu mufă, clemă, stativ, bec de gaz; Na_2CO_3 sau HgI_2, sau $AgNO_3$.

Modul de lucru. Pentru a prepara 1000 ml soluţie 0,02 n de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ trebuie să se cîntărească a 50-a parte din 248,183 g, adică 4,9637 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$. Nefiind o substanţă etalon, se cîntăresc la balanţa tehnică 5 g şi se introduc într-un balon cotat curat de 1000 ml. Se adaugă apă distilată fiartă şi răcită pînă la semn. Apa trebuie fiartă în prealabil pentru eliminarea gazelor CO_2 şi O_2 dizolvate în ea şi răcită, pentru a evita dilatarea balonului cotat.

Dacă apa distilată nu este fiartă înainte de a fi turnată în balon, se produc erori de titrare deoarece CO_2 şi O_2 reacţionează cu tiosulfatul de disodiu. De exemplu, din cauza dioxidului de carbon, în soluţia menţionată mai sus ar avea loc reacţiile:

$$Na_2S_2O_3 + 2\ CO_2 + 2\ H_2O = 2\ NaHCO_3 + H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S \downarrow \quad H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$$

Deoarece H_2SO_3, fiind este oxidat la H_2SO_4, consumă mai mult iod decît $Na_2S_2O_3$ din care s-a format:

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = 2\ HI + H_2SO_4$$

$$2\ H_2SO_3 + I_2 = 2\ HI + H_2S_2O_6$$

titrul soluţiei devine mai mare decît cel real (erori în plus).

Pe de altă parte, în prezenţa oxigenului dizolvat în soluţia de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ are loc reacţia:

$$3\ Na_2S_2O_3 + 5/2\ O_2 = 2\ Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$$

din $Na_2S_2O_3$ iau naştere Na_2SO_4 şi $Na_2S_4O_6$, încît titrul soluţiei de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ devine mai mic decît cel real (erori în minus).

Pentru stabilizarea soluţiei de tiosulfat de disodiu pentahidratat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, se adaugă la 1000 ml soluţie de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ una dintre următoarele substanţe: 0,2 g Na_2CO_3, 10 mg HgI_2, 10 mg $AgNO_3$.

Deşi măsurile cu privire la stabilizarea unei soluţii de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, menţionate mai sus, sînt aplicate cu strictoţe, titrul acesteia variază în timp şi din cauza tiobacteriilor, care transformă $Na_2S_2O_3$ în Na_2SO_3 şi sulf ($Na_2S_2O_3 = Na_2SO_3 + S$). Acţiunea tiobacteriilor Baccilus tiooxidans poate fi evitată adăugînd soluţiei de tiosulfat alcool izoamilic sau izobutilic 1 %.

Titrarea unei soluţii de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ aproximativ 0,02 n cu o soluţie de $K_2Cr_2O_7$ 0,02 n

Titrul soluţiei de tiosulfat de disodiu pentahidratat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ aproximativ 0,02 n se poate determina cu $K_2Cr_2O_7$, sau cu : I_2, $KBrO_3$, $KMnO_4$ etc.

Reacţia redox care stă la baza metodei în care se utilizează $K_2Cr_2O_7$, este reprezentată prin ecuaţia:

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ KI + 14\ HCl = 3\ I_2 + 2\ CrCl_3 + 8\ KCl + 7\ H_2O \quad (a)$$

sistemele redox implicate în această reacţie sînt următoarele:

$$6\ I^- - 6\ e^- \rightleftharpoons 3\ I_2$$

$$(Cr^{6+})_2(O^{2-})_7 + 6\ I^- + 14\ H^+ \rightleftharpoons 2\ Cr^{3+} + 3I_2 + 7\ H_2O$$

Materialul necesar. $K_2Cr_2O_7$, soluţie de KI 10 %, soluţie de HCl 2 n, soluţie de $Na_2S_2O_3$ 0,02 n, soluţia de amidon

1 %, apă distilată; balon cotat de 1 litru, pipetă gradată, biuretă, pahar de titrare, cristalizor, flacon conic de 10 cm^3, pîlnie, hîrtie de filtru, exicator, termometru, termostat, stativ, inel cu clemă, bec de gaz.

Modul de lucru. Se recristalizează din apă, pentru purificare, o cantitate mică (2-3 g) de $K_2Cr_2O_7$, care se lasă să se usuce într-un termostat la 110-120°C, timp de 1-2 ore. Apoi se introduce într-un exicator şi se lasă să se răcească la temperatura camerei.

Din reacţia a, scrisă electronic, se poate calcula echivalentul $K_2Cr_2O_7$ ca fiind raportul între masa moleculară şi numărul de electroni (6) acceptaţi în reacţia de oxido-reducere.

$$2\,Cr^{6+} + 6e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} \quad | \; 1$$

$$2\,I^- - 2e^- \longrightarrow I^0 \quad | \; 6$$

$$E_{K_2Cr_2O_7} = \frac{294,22}{6} = 49,037\ g$$

Deoarece un litru soluţie normală de $K_2Cr_2O_7$ conţine un $E_{K_2Cr_2O_7}$, adică 49,037 g $K_2Cr_2O_7$, un litru soluţie 0,02 n din acelaşi sare conţine 49,037 g/50, adică 0,9807 g $K_2Cr_2O_7$.

Se cîntăresc la balanţa analitică 0,9807 g $K_2Cr_2O_7$, se introduc într-un balon cotat de 1000 ml şi se completează cu apă distilată pînă la semn. Balonul cotat se astupă cu un dop şlefuit perfect etanş şi se agită de cîteva ori, pentru omogenizarea conţinutului.

Din soluţia astfel obţinută se ia un volum V_1, de exemplu 10 ml (ce conţin 0,0098 g $K_2Cr_2O_7$ = b g) cu o pipetă gradată şi se introduc cantitativ într-un pahar de titrare.

In soluţia din paharul de titrare se adaugă 5 ml soluţie de KI 10 % şi 5 ml soluţie de HCl 2n , şi apoi se agită cu atenţie pentru omogenizare şi se lasă 10-15 minute la întuneric.

Se titrează cu soluţia 0,02 n de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, pînă cînd conţinutul paharului de titrare devine galben. Se adaugă în jur de 1 ml soluţie de amidon 1 % ca indicator şi se continuă titrarea pînă la dispariţia culorii albastre a compusului de incluziune dintre amidon şi iod. La echivalenţă, soluţia devine verde datorită cationilor Cr^{3+} formaţi în reacţie, care-i imprimă această culoare.

Iodul pus în libertate reacţionează cu tiosulfatul de disodiu, în prezenţa amidonului ca indicator, conform reacţiei:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2\ NaI + Na_2S_4O_6$$

Titrul soluţiei de $Na_2S_2O_3$ se calculează după următorul raţionament :

49,037 g $K_2Cr_2O_7$ ..... 248,18 g $Na_2S_2O_3$

b g " ..... X " " "

$X = \frac{b \cdot 248,18}{49,037}$ = g $Na_2S_2O_3$ din volumul V_2 utilizat la titrare.

Dacă în V_2 ml $Na_2S_2O_3$ ..... X g $Na_2S_2O_3$

1 ml " ..... T_r

$T_r = \frac{X}{V_2}$ = g/ml concentraţia soluţiei exprimată în tiosulfat.

Inlocuind X cu valoarea sa, rezultă:

$T_r = \frac{b \cdot 248,18}{V_2 \cdot 49,037}$ în care V_2 şi b reprezintă valorile

indicate, iar 248,18 şi 49,037 reprezintă ec- alenţii tiosulfatului de disodiu şi respectiv a dicromatului de dipotasiu.

$$T_{t_{Na_2S_2O_3}} = \frac{248,18 \cdot 0,02}{1000} = 0,004963 \text{ g/ml}$$

$$F = \frac{T_r}{T_t}$$

Titrul soluţiei de $Na_2S_2O_3$ exprimat în iod.

Dacă V_2 reprezintă numărul de ml soluţie de $Na_2O_3S_2$ consumaţi pentru titrarea iodului pus în libertate de cele b g $K_2Cr_2O_7$, concentraţia soluţiei de tiosulfat se calculează după următorul raţionament:

49,037 g $K_2Cr_2O_7$ ..... 126,92 Iod

b g $K_2Cr_2O_7$ ..... X g

$X = \frac{126,92 \cdot b}{49,037}$ = grame iod puse în libertate de cele b g $K_2Cr_2O_7$. Această cantitate de iod a fost titrată de V_2 ml soluţie de $Na_2S_2O_3$. La 1 ml soluţie va corespunde $\frac{X}{V_2}$ g iod adică:

$$\frac{126,92 \cdot b}{49,037 \cdot V_2} = T^I_{Na_2S_2O_3}$$

Prepararea şi titrarea soluţiei 0,02 n de I_2

Materialul necesar. Iod chimic pur, KI, soluţie de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ 0,02 n, soluţie apoasă de amidon 1%, apă distilată; tubuşor de cîntărire cu dop şlefuit, balon cotat de 1 litru, biuretă, pahar de titrare, pipetă gradată.

Modul de lucru. Intr-un tubuşor de cîntărire cu dop şlefuit se cîntăresc la balanţa analitică $\frac{126,91 \text{ g}}{50}$ = 2,5385 g I_2 chimic pur, obţinut prin sublimări repetate. Cantitatea de I_2,

cîntărită cu exactitate, se introduce într-un balon cotat de 1000 ml, în care s-a turnat o soluţie ce conţine circa 8 g KI. Balonul se agită pînă la dizolvarea completă a iodului şi apoi soluţia respectivă se completează cu apă distilată pînă la semn.

Cu soluţia astfel preparată se umple o biuretă perfect curată, care a fost clătită în prealabil de 2-3 ori cu cantităţi mici din soluţia respectivă.

Intr-un pahar de titrare perfect curat se introduc cu o pipetă gradată sau cu o biuretă 10 ml soluţie 0,02 n de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, se adaugă 4-5 picături soluţie apoasă de amidon 1 % şi apoi se diluează cu 20-30 ml apă distilată. Se titrează cu soluţia de I_2 în KI din biuretă, sub agitarea continuă a paharului de titrare, pînă cînd întreaga cantitate de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ din proba de analizat este oxidată la $Na_2S_4O_6$, deci pînă cînd conţinutul paharului care este galben la început din cauza iodului dizolvat în soluţie de KI, devine incolor. Are loc reacţia :

$$I_2 + 2\ Na_2S_2O_3 = 2\ Na\ I + Na_2S_4O_6$$

Sistemul oxido-reducător :

$$I + e^- \longrightarrow I^-$$

$$2\ S_2O_3^{2-} - 2e^- \longrightarrow S_4O_6^{2-}$$

Titrarea se consideră terminată, cînd prin adăugarea unei singure picături de titrant conţinutul paharului se colorează în albastru din cauza compusului de incluziune format între amidon şi iod. De unde se constată că la un echivalent gram de iod corespunde un echivalent gram de tiosulfat de sodiu.

Notînd cu V_1 numărul de ml soluţie de iod luată pentru titrare, cu V_2 numărul de ml soluţie de $Na_2S_2O_3$ consumaţi la titrare, cu T titrul soluţiei de $Na_2S_2O_3$, concentraţia soluţiei de iod se calculează conform raţionamentului :

$$126{,}92 \text{ g } I_2 \text{ .....} 248{,}18 \text{ g } Na_2S_2O_3$$

$$X \text{ g } I_2 \text{ .....} T_{Na_2S_2O_3} \cdot V_2$$

$$X = \frac{126{,}92 \cdot T_{Na_2S_2O_3} \cdot V_2}{248{,}18} = \text{g iod/} V_1 \text{ ml soluţie de analizat}$$

Dacă în V_1 ml .....X g I_2

1 ml .....T_r

$$T_r = \frac{X}{V_1} = \frac{126{,}92 \cdot T_{Na_2S_2O_3} \cdot V_2}{248{,}18 \cdot V_1}$$

$$T_t = \frac{126{,}92 \cdot 0{,}02}{1000} = 0{,}002538 \text{ g/ml}$$

$$F = \frac{T_r}{T_t}$$

$E_{Iod} = 126{,}92$ g ; $E_{Na_2S_2O_3} = 248{,}18$ g.

Dozarea iodometrică a apei oxigenate H_2O_2

Determinarea iodometrică a apei oxigenate se bazează pe reacţia :

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + 2\,H_2O$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O \quad ; \quad F_o = 1{,}80 \text{ V} , \ (pH \simeq 0)$$

Deci, anionii de iodură I^- cedînd electroni în mediu acid apei oxiginate, sînt oxidaţi la molecule de iod, în timp ce moleculele de apă oxigenată H_2O_2 sînt reduse la molecule de apă.

Iodul rezultat din reacţie se titrează cu tiosulfat de disodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$.

Metoda se poate utiliza la determinarea activităţii unor enzime reducătoare cum este de exemplu catalaza.

Materialul necesar. Apă oxigenată, soluţie de H_2SO_4 2 n, KI, soluţie de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$, soluţie de $(NH_4)_2MoO_4$ 1 m, apă distilată; flacon de titrare, biuretă.

Modul de lucru. Intr-un balon cotat de 100 ml se introduc 10 ml apă oxigenată (perhidrol) se completează cu apă distilată pînă la semn şi se agită pentru omogenizare. Se introduc într-un flacon de titrare 10-15 ml din această soluţie, se acidulează cu 5-10 ml H_2SO_4 2 n, se adaugă 1-2 g KI în 10 ml apă şi după 5-10 minute se titrează cu soluţie de tiosulfat iodul rezultat din reacţie. Viteza reacţiei poate fi mărită prin adăugarea a 2-3 picătiri molibdat de diamoniu 1 m drept catalizator.

Presupunînd că la titrare s-au utilizat n mililitri soluţie de $Na_2S_2O_3$ cu titrul T stabilit la titrarea soluţiei de iod, pentru a calcula concentraţia apei oxigenate în proba de analizat se face următorul raţionament:

1 ml $Na_2S_2O_3$ ..... $T_{Na_2S_2O_3}$

n " " ..... X g Iod

$$X = n \cdot T_{Na_2S_2O_3}$$

126,92 g I_2 ..... 17,008 g H_2O_2

X g I_2 ..... Y g H_2O_2

$Y = \frac{X \cdot 17,008}{126,92}$ = g H_2O_2 în V ml soluţie H_2O folosiţi pentru titrare.

Dacă în V ml soluţie H_2O_2 titrată ..... Y g H_2O_2

în 100 " " " .... Z " "

$Z = \frac{100 \cdot Y}{V}$ = g H_2O_2 %

TITRIMETRIA (VOLUMETRIA) PRIN REACŢII DE PRECIPITARE

Pentru a putea fi folosite la determinări titrimetrice, reacţiile de precipitare trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- precipitatul care se formează trebuie să fie practic insolubil;

- produsul de solubilitate al precipitatului trebuie să fie sub 10^{-6} (o substanţă este cu atît mai insolubilă, cu cît produsul său de solubilitate este mai mic);

- precipitarea trebuie să aibă loc într-un timp foarte scurt, fără a fi însoţită de coprecipitare;

- precipitatul trebuie să aibă o compoziţie chimică bine definită;

- punctul final al titrării trebuie să fie uşor sesizabil pe cale vizuală.

Dintre metodele volumetrice bazate pe reacţii de precipitare cele mai utilizate sînt <u>argentometria</u> şi <u>tiocianatometria.</u> In argentometrie se utilizează ca reactiv de precipitare o soluţie titrată de azotat de argint $AgNO_3$, iar în tiocianatometrie, o soluţie titrată de tiocianat de amoniu NH_4SCN.

ARGENTOMETRIA

In argentometrie se dozează anionii Cl^-, Br^-, I^-, CN^- şi SCN^-, prin titrare cu o soluţie de $AgNO_3$ de concentraţie cunoscută.

Determinarea în probele de analizat a cantităţii anionilor menţionaţi poate fi efectuată atît prin titrare directă cît şi prin titrare indirectă.

După natura indicatorilor folosiţi se desebesc: metoda Mohr pentru titrarea directă a halogenilor cu $AgNO_3$, utilizîndu-se ca indicator cromatul de potasiu şi metoda Vohlard pentru titrarea indirectă a halogenilor cu adăugarea unui exces de $AgNO_3$ şi retitrarea excesului de Ag^+ în soluţie de KSCN sau NH_4SCN, utilizînd ca indicator soluţie de sare de Fe (III).

Argentometria poate fi utilizată la determinarea ionului Cl^- din apele naturale şi din mediile biologice.

Prepararea şi titrarea soluţiei de azotat de argint $AgNO_3$ 0,1 n sau de altă normalitate.

Materialul necesar. $AgNO_3$ chimic pur, KCl (NaCl) chimic pură, K_2CrO_4, HCl concentrat, apă distilată; sticlă de ceas sau pahar mic de laborator, balon cotat de 1 litru, biuretă, 3 pahare de titrare, cristalizor , pîlnie de mărime potrivită, hîrtie de filtru, inel cu clemă, stativ, etuvă, termometru, sticlă de 1 litru de culoare brună cu dop şlefuit.

Pentru a prepara o soluţie de $AgNO_3$ de o anumită concentraţie, se ţine seama de faptul că greutatea lui moleculară este 169,875 şi se cîntăreşte pe o sticlă de ceas sau într-un pahar mic, la balanţa analitică, cantitatea necesară care se tre-

ce cantitativ într-un balon cotat de capacitate corespunzătoare.

Titrul unei soluţii de azotat de argint poate fi determinat pe cale volumetrică sau gravimetrică.

Pe cale volumetrică titrul soluţiei de $AgNO_3$ se determină cu ajutorul clorurii de potasiu sau de sodiu în stare pură.

Pentru cerinţele curente ale analizelor de serie, clorura de sodiu destul de pură se poate obţine prin recristalizare dintr-o soluţie saturată, în apă distilată, în care s-a turnat înainte de cristalizare o soluţie de HCl conc. După filtrare se usucă la 500-600°C, pînă la masă constantă.

Titrarea soluţiei de azotat de argint

Titrul unei soluţii de $AgNO_3$ 0,1 n poate fi determinat uşor cu clorură de potasiu sau de sodiu pură în modul următor: o cantitate de 0,1-0,5 g KCl sau de NaCl cîntărită pe o sticlă de ceas sau într-un pahar mic la balanţă analitică, se dizolvă în circa 50 ml apă distilată. La soluţia astfel obţinută se adaugă 1-2 ml soluţie 5 % de cromat de dipotasiu K_2CrO_4 ca indicator şi se titrează adăugînd picătură cu picătură, soluţia de azotat de argint din biuretă, sub agitare puternică, pînă la precipitarea completă a anionilor de clorură Cl^- şi de cromat CrO_4^{2-} (apariţia unui precipitat roşu-cărămiziu, care persistă la agitare). Au loc reacţiile:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$$

Deoarece cromatul de diargint, Ag_2CrO_4, este mai solubil decît clorura de argint, AgCl, precipitarea anionilor de cromat sub formă de Ag_2CrO_4, de culoare roşie, se produce după precipi-

tarea anionilor de clorură, sub formă de clorură de argint albă. Solubilitatea clorurii de argint fiind întrecută foarte puţin de cea a cromatului de diargint, punctul final al titrării urmează la un interval de timp foarte scurt după cel de echivalenţă. Se notează cu a grame cantitatea de KCl cîntărită şi cu V_1 volumul soluţiei de $AgNO_3$ consumat la titrare. Pentru a calcula concentraţia titrantului se face următorul raţionament:

74,553 g KCl ..... 169,875 g $AgNO_3$

a g KCl ..... X g $AgNO_3$

$$X = \frac{a \cdot 169,875}{74,553} = \text{g } AgNO_3 \text{ în } V_1 \text{ ml soluţie}$$

$$T_{AgNO_3} = \frac{X}{V_1} = \text{g } AgNO_3/\text{ml}$$

Dozarea argentometrică a halogenurilor după metoda Mohr

Pentru dozarea clorurilor şi a bromurilor după această metodă se procedează astfel:

In soluţia neutră a clorurii (bromurii) se adaugă 2-3 ml de indicator (soluţie 5 % K_2CrO_4) la 100 ml soluţie de analizat şi se titrează cu $AgNO_3$ 0,1 n.

Titrarea se face la temperatură obişnuită, adăugînd picătură cu picătură $AgNO_3$ sub agitare puternică pînă ce precipitatul roşu-cărămiziu nu se mai dizolvă. Are loc reacţia:

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$$

In cazul titrării bromurilor se foloseşte o soluţie mai diluată, deoarece AgBr absoarbe puternic ionii de Ag^+ după punctul de echivalenţă şi formarea precipitatului de Ag_2CrO_4 persistent are loc mai tîrziu. Eroarea de titrare este în jur de 1 %.

Dacă soluţia de analizat este acidă, se adaugă $NaHCO_3$ (fără Cl^-), însă fără să se depăşească pH = 9. Prezenţa sărurilor de amoniu sau a unor ioni care dau cromaţi greu solubili, duce la rezultate greşite.

In acelaşi mod se pot doza clorurile din apele naturale, dacă nu se află în cantitate prea mică. Dacă este necesar, apa se neutralizează cu $NaHCO_3$ şi la 100 sau 200 ml apă de analizat se adaugă 2 ml K_2CrO_4 5 % şi se titrează cu $AgNO_3$ 0,01 n.

De exemplu, dacă este necesar să se determine cantitatea de clor dintr-o probă de analizat solidă se procedează în modul următor.

Se cîntăreşte la balanţa analitică a grame probă, se dizolvă în apă bidistilată şi se titrează cu $AgNO_3$ de titru cunoscut, după adăugarea cromatului de dipotasiu drept indicator.

Dacă la titrarea ml soluţie de analizat s-au consumat n ml soluţie de $AgNO_3$, cantitatea de clor se calculează după următorul raţionament:

$107,87$ g Ag^+ ..... $35,453$ g Cl^-

$n \cdot T_{AgNO_3}$ X

$$X = \frac{n \cdot T_{AgNO_3} \cdot 35,453}{107,87} = \text{g } Cl^- \text{ în } V_1 \text{ ml soluţie de analizat}$$

Dacă în V_1 ml probă ..... X g Cl^-

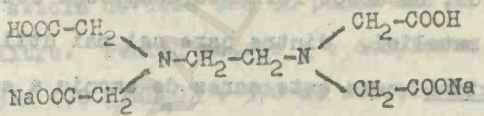
1000 ml ..... Y " "

$$Y = \frac{1000 \cdot X}{V_1} \text{ g } Cl^- \text{ la litru probă de analizat.}$$

TITRIMETRIA (VOLUMETRIA) BAZATĂ PE REACȚII CU FORMARE DE COMPLECȘI (COMPLEXOMETRIA)

METODE VOLUMETRICE BAZATE DE REACȚII CU COMPLEXON III (METODE COMPLEXOMETRICE)

Metodele complexometrice se bazează în principiu pe formarea unor combinații complexe în cursul titrării. Metodele care utilizează reacții cu formare de complecși chelați, complexul formîndu-se într-o singură treaptă, sînt cele mai utilizate. O întrebuințare largă au căpătat metodele complexometrice care folosesc ca titranți soluții de complexoni. Complexonii sînt acizi amino-policarboxilici. Cu majoritatea cationilor formează săruri stabile, numite complexonați; cei mai mulți sînt incolori. Din numărul mare de complexoni cunoscuți, cel mai utilizat este complexonul III, notat prescurtat EDTA, care este sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, a cărui formulă structurală este dată mai jos și care cristalizează cu 2 mol. de apă.



Se notează prescurtat prin formula convențională Na_2H_2Y, respectiv $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ (masa moleculară relativă 372,14). Este o pulbere albă, solubilă în apă. Denumirile comerciale ale complexonului III sînt: trilon B, chelaton 3, versen, versenat de disodiu, idranal, titriplex, secvestrol, EDTA etc.

In cursul dizolvării sale în apă, complexonul III, Na_2H_2Y, ionizează conform ecuației:

$$Na_2H_2Y \rightleftharpoons 2\,Na^+ + H_2Y^{2-}$$

Cu metalele di-, tri- şi tetravalente, complexonul III formează complexonaţi conform ecuaţiilor:

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2\,H^+$$

$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{-} + 2\,H^+$$

$$M^{4+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY + 2\,H^+$$

Prin urmare un cation de metal, M^{2+}, M^{3+} şi M^{4+}, reacţionează cu cîte un anion H_2Y^{2-}, rezultînd complexonaţii MY^{2-}, MY^{-}, respectiv MY şi punîndu-se în libertate cîte 2 protoni. Complexonaţii rezultaţi astfel, fiind alcătuiţi din mai multe cicluri pentaatomice, stabilitatea lor este foarte mare.

In cazul titrărilor cu soluţii apoase de complexon III, pentru punerea în evidenţă a punctului de echivalenţă, ca indicatori chimici se folosesc o serie de coloranţi organici numiţi <u>indicatori complexometrici</u>, metaloindicatori, sau indicatori metalocromici, deoarece formează complecşi coloraţi cu anumiţi cationi metalici, dintre care cei mai utilizaţi sînt următorii: <u>murexidul</u> care este sarea de amoniu a acidului purpuric, <u>negru eriocrom</u> T care este sarea de sodiu a acidului 1-(hidroxi-2-naftol-azo)-6-nitro-2-naftol-4-sulfonic, apoi <u>ditizona</u>, <u>violetul de pirocatechină</u>, <u>ftaleincomplexonul</u>, <u>xilenolorangiul</u> etc. Culoarea complecşilor pe care-i formează cu ionii metalici este diferită de acea a indicatorului.

Murexidul la pH $<$ 9 este roşu-violet, la pH = 9-11 este violet, iar la pH $>$ 11 este albastru-violet. Murexidul este folosit pentru metalele Ca, Ni, Cu, la pH = 9 şi pentru Zn la pH = = 8,8. Raportul M/Ind este 1/1 pentru Ca, Ni, Cu şi 1/2 pentru Zn,

iar culoarea M Ind este roşie pentru Ca, galbenă pentru Ni, portocalie pentru Cu şi galbenă pentru Zn.

Negrul eriocrom T la pH = 6 este roşu, la pH = 7-11 este albastru, iar la pH 11, 1 este galben-portocaliu. Negrul eriocrom T se foloseşte pentru metalele Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Hg, Pb, Al, Fe etc.; culoarea M Ind, este roşie.

Deoarece murexidul şi negrul eriocrom T nu sînt stabili în soluţie, în dozările efectuate cu complexon III sînt utilizaţi sub formă de amestec cu NaCl: murexid în amestec cu NaCl (1/100), negru eriocrom T în amestec cu NaCl (1/500).

Prepararea soluţiei standard, de complexon III şi determinarea titrului

Atunci cînd este chimic pur, se poate obţine o soluţie cu factor de corecţie 1 (o soluţie etalon sau standart).

Materialul necesar. Pentru metoda a : complexon III chimic pur, sticlă de ceas sau un pahar mic de laborator, balon cotat de 1 litru. Pentru metoda b : complexon III, $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$, soluţie tampon (70 g NH_4Cl + 570 ml soluţie de NH_3 plus apă distilată pînă la 1 litru), eriocrom T, NaCl, apă distilată; sticlă de ceas sau pahar mic de laborator, spatulă, pahare de titrare, biuretă, balon cotat.

Complexonul III, $Na_2H_2Y \cdot 2\ H_2O$ (sarea de disodiu a acidului etilendiaminotetraacetic cristalizată cu două molecule de apă, $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2\ H_2O$) are masa moleculară relativă 372,25 şi este substanţă etalon în stare pură.

Modul de lucru. Cînd complexonul III este chimic pur, pentru prepararea unei soluţii de un anumit titru, se cîntăreşte exact cantitatea corespunzătoare la balanţa analitică, se in-

introduce cantitativ într-un balon cotat care este bine să fie de polistilenă şi se completează apoi cu apă distilată pînă la semn. De exemplu, dacă este necesar să se prepare 1000 ml soluţie de complexon III de concentraţie m/20, se cîntăresc la balanţa analitică exact 372,25 g/20, adică 18,615 g complexon III, care se introduc cantitativ într-un balon cotat de 1 litru şi se completează cu apă distilată pînă la semn. In acest caz titrul soluţiei este:

$$T = \frac{18,6125}{1000} = 0,01861 \text{ g/ml}$$

Cînd complexonul III, $Na_2H_2Y.2\,H_2O$, nu este chimic pur, trebuie să se determine titrul soluţiei prin titrare. In acest scop se utilizează ca substanţă etalon $MgSO_4.7\,H_2O$, sau $Mg(CH_3-COO)_2.4\,H_2O$ etc. De exemplu, pentru stabilirea titrului soluţiei de complexon III de concentraţie aproximativă m/20, se cîntăresc la balanţa analitică diferite probe de $MgSO_4.7\,H_2O$, a căror masă să fie cuprinsă între 0,1230-0,9300 g. Fiecare probă se dizolvă în circa 50 ml apă distilată şi apoi se fixează pH-ul la 10, adăugîndu-i-se soluţiei respective 1 ml soluţie tampon (70 g NH_4Cl + 570 ml soluţie de NH_3 conc. + apă distilată pînă la 1000 ml). Se adaugă cîte un vîrf de spatulă dintr-un amestec de negru eriocrom T şi NaCl în stare solidă în proporţie de 1/500 şi apoi se titrează cu soluţia de complexon III pînă cînd culoarea soluţiei virează de la roşu la albastru.

Ţinînd seama de greutăţile moleculare a EDTA (372,25) şi a $MgSO_4.7\,H_2O$ (246,48), soluţia 0,05 m de EDTA conţine 18,6120 g substanţă, iar soluţia 0,05 m de sulfat de magneziu conţine 12,3240 g $MgSO_4.7\,H_2O$. Un litru soluţie de EDTA 0,05 m complexea-

ză exact un litru soluţie 0,05 m de $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$.

Notînd cu V volumul soluţiei de EDTA utilizat la titrare şi cu g grame cantitatea de $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ cîntărit la balanţa analitică, titrul real (T_r) al soluţiei de complexon III se calculează pe baza următorului raţionament:

18,6120 g EDTA complexează .....12,3240 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$

X ..... a g $MgSO_4\ 7\ H_2O$

$X = \frac{18,6120 \cdot a}{12,3240}$ g EDTA din volumul V de soluţie utilizat la titrare.

V ml EDTA ..... $\frac{18,6120 \cdot a}{12,3240}$ g

1 " " ..... T_r

$$T_{r_{EDTA}} = \frac{18,6120 \cdot a}{12,3240 \cdot V}$$

Dozarea cationului Ca^{2+} cu complexon III în prezenţa murexidului

Dozarea calciului cu complexon III se poate face din extractul de plante, din sol sau din apă, din sînge etc., sub formă de complex nedisociabil.

Materialul necesar. Probă de analizat ce conţine sub 25 mg Ca^{2+}, soluţie de NaOH 1 n, murexid, NaCl, soluţie titrată de complexon III, apă distilată, pahar de titrare, biuretă.

Modul de lucru. In paharul de titrare se introduc 100 ml soluţie neutră în care se află proba ce conţine sub 25 mg Ca^{2+} şi se alcalinizează cu 5 ml soluţie de hidroxid de sodiu 1 n, pentru ca pH-ul să fie de 12-13.

Se adaugă un vîrf de spatulă dintr-un amestec de murexid şi NaCl în proporţie de 1/100 şi se titrează imediat cu o soluţie

titrată de complexon III 0,01 m și F=1 până la virarea culorii de la roz la violet. Se citește la biuretă volumul de complexon III consumat de titrare și se calculează cantitatea de calciu din proba analizată.

Ținînd seama de greutatea atomică a calciului (40,08) și de faptul că 1 mol EDTA (372,25 g) complexează 40,08 g calciu, cantitatea de EDTA dintr-un ml soluție 0,01 m și F=1, complexează $\frac{40,08}{100.1000}$ g Ca sau 0,4008 mg calciu.

Dacă la titrarea calciului s-au utilizat V ml EDTA înseamnă că mg Ca/100 ml probă de analizat = V.0,4008.

Dacă pentru titrare s-au utilizat 100 ml soluție ce conține G grame probă, rezultatul poate fi raportat la %.

Astfel:

G g substanță ..... V.0,4008 mg Ca

100 " " ..... mg Ca

$$\text{mg Ca \%} = \frac{V.0,4008.100}{G}$$

sau $$\text{g Ca \%} = \frac{V.0,4008.100}{G.1000} = \frac{V.0,4008}{G.10}$$

Determinarea cationului Mg^{2+} cu complexon III

în prezență de negru eriocrom T ca indicator

Metoda poate fi aplicată la dozarea magneziului din mediile biologice.

Materialul necesar. Probă de analizat, soluție tampon (70 g NH_4Cl + 570 ml soluție de NH_3 conc., apă distilată până la 1 litru), negru eriocrom T, NaCl, soluție 0,01 m de complexon III ; balon cotat, pahar de titrare, biuretă.

Modul de lucru. In paharul de titrare se introduce un volum V probă de analizat ce conține G g substanță de exemplu 100 ml soluție neutră în

care se află proba ce conţine sub 30 mg Mg^{2+}. Se reglează pH-ul soluţiei la 10, adăugîndu-i-se 1 ml dintr-o soluţie tampon (70 g NH_4Cl + 570 ml soluţie de NH_3 conc. şi apă distilată pînă la 1000 ml). Se adaugă aproximativ 0,3 g dintr-un amestec solid alcătuit din negru eriocrom T şi NaCl în proporţie de 1/500, apoi se titrează cu o soluţie m/100 de complexon III, pînă cînd culoarea soluţiei virează de la roşu la albastru. Se citeşte la biuretă volumul de complexon III folosit de titrare şi se calculează conţinutul în magneziu.

Ştiind că 1 ml EDTA 0,01 m complexează 0,243 mg magneziu (greutatea atomică a Mg = 24,305) cantitatea de magneziu din 100 ml soluţie de analizat este $0,243 \cdot V_1$ = mg Mg %, în care V_1 reprezintă numărul de ml soluţie complexon III care s-au consumat pentru titrare. Raportînd la 100 g probă de analizat şi exprimînd în grame, calculul pentru conţinutul în magneziu se face astfel:

G g substanţă ..... $V_1 \cdot 0,243$ mg Mg

100 g " ..... mg Mg

$$\text{mg Mg \%} = \frac{V_1 \cdot 0,243 \cdot 100}{G\,g} \qquad \text{sau g Mg \%} = \frac{V_1 \cdot 0,243}{G \cdot 10}$$

COLORIMETRIE

In afară de metode chimice de analiză cantitativă (gravimetrice şi volumetrice), se folosesc din ce în ce mai mult metode instrumentale, care prezintă avantajul de a fi expeditive, comode şi unele foarte precise. Ele se bazează pe măsurarea unor mărimi fizice ale substanţelor, în funcţie de concentraţia lor. Dintre metodele optice de analiză, cele mai des folosite sînt metodele colorimetrice. Ele se bazează pe variaţia absorbţiei luminii cu concentraţia soluţiei, respectiv pe măsurarea intensităţii unui flux luminos, care trece printr-o soluţie.

Substanţele care formează produşi coloraţi cu anumiţi reactivi, precum şi substanţele colorate, prin dizolvare într-un solvent potrivit formează soluţii colorate. Cu cît concentraţia soluţiei va fi mai mare, cu atît şi intensitatea culorii va fi mai mare. De aceea, în multe cazuri se poate determina concentraţia substanţei dizolvate după intensitatea coloraţiei soluţiei.

Analiza colorimetrică se bazează pe compararea intensităţii culorii soluţiei cu intensitatea coloraţiei soluţiei a cărei concentraţie este cunoscută. Soluţiile cu concentraţie cunoscută folosite pentru o astfel de comparaţie se numesc soluţii etalon. In cazul substanţelor care în soluţie nu dau o coloraţie netă, se efectuează o reacţie chimică în urma căreia substanţa respectivă formează un compus colorat. Pentru ca o reacţie de culoare să poată fi utilizată în analiza colorimetrică, culoarea trebuie să fie specifică, stabilă şi intensă, să varieze cît mai puţin cu temperatura, aciditatea soluţiei şi să urme-

ze legea lui Lambert-Beer, adică intensitatea culorii să varieze proporţional cu concentraţia.

Cercetarea legăturii dintre concentraţia unei soluţii colorate şi grosimea stratului observat a fost făcută de fizicianul Beer, care a stabilit următoarea lege: absorbţia luminii care trece printr-un strat de lichid colorat este proporţională cu cantitatea de substanţă dizolvată, deci cu concentraţia soluţiei în substanţa de analizat. Solventul trebuie să fie incolor. Lambert a stabilit legea conform căreia straturi de substanţă avînd aceeaşi grosime, în condiţii identice absorb aceeaşi cantitate din lumina incidentă.

Dacă asupra unui corp cade un fascicul de lumină a cărei intensitate este I_o, o parte din această lumină se va reflecta pe suprafaţa corpului I_r, alta va fi absorbită I_a, iar o altă parte I, va trece prin corp. Se poate scrie deci: $I_o = I_r + I_a + I$.

Deoarece în practica analizei colorimetrice se foloseşte aceeaşi cuvă pentru diferite determinări, se consideră că I_r este constantă; erorile legate de această pierdere se elimină şi de aceea ecuaţia de mai sus devine: $I_o = I_a + I$. Intensitatea I_o şi I pot fi determinate prin măsurători directe, iar din diferenţa lor se poate calcula I_a, care nu se poate determina direct.

Dacă se reprezintă grafic relaţia dintre intensitatea luminii care trece prin straturi de grosimi diferite şi grosimea acestor straturi, se obţine o curbă care se exprimă matematic printr-o funcţie exponenţială descrescătoare:

$$I = I_o \cdot e^{-k'l}$$

în care I reprezintă intensitatea luminii care trece prin corp, I_0 este lumina incidentă, e este baza logaritmilor naturali, l este grosimea stratului, iar k' este coeficientul de absorbţie.

Dacă se ia ca bază sistemul zecimal de logaritmi, ecuaţia de mai sus devine:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k\,l}$$

în care k este coeficientul de extincţie. Prin calcul s-a demonstrat că acest coeficient de extincţie este invers proporţional cu grosimea stratului $k = \frac{1}{l}$ şi direct proporţional cu concentraţia substanţei absorbante: $k = \varepsilon \cdot c$ (în care c este concentraţia substanţei, iar ε este un coeficient care nu depinde de concentraţie.

Introducînd în relaţia de mai sus valoarea lui $k = \varepsilon c$, se obţine relaţia:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}$$

Această relaţie este expresia matematică a legii lui Lambert - Beer, care stă la baza colorimetriei. Cînd concentraţia c este exprimată în moli la litru, ε se numeşte coeficient molar de extincţie; el reprezintă o mărime constantă, care depinde de lungimea de undă a luminii incidente, de natura substanţei dizolvate şi de temperatura soluţiei.

Dacă se logaritmează ecuaţia $I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$ şi se schimbă semnul, atunci ecuaţia are următoarea expresie:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Mărimea $\lg \frac{I_0}{I}$ poartă numele de densitate optică a soluţiei sau extincţie şi se notează cu litera D sau E.

Pentru a măsura concentraţia (C) unei soluţii colorate, este necesar să se măsoare densitatea optică (extincţia). Pentru măsurarea densităţii optice (extincţiei), trebuie să se măsoare intensitatea fluxului luminos.

Determinările se fac cu ajutorul aparatelor numite colorimetre. Se deosebesc colorimetre cu observaţie (citire) vizuală (Duboscq, Pulfrich etc.) şi colorimetre cu citire automată prin intermediul celulei fotoelectrice, numite fotocolorimetre şi care sînt de diferite tipuri (Lange, Pulfrich, FEK-M etc.). Determinările fotocolorimetrice sînt mai precise; ele se bazează pe transformarea fluxului luminos în energie electrică prin intermediul celulei fotoelectrice (care înlocuieşte astfel ochiul), curentul fotoelectric înregistrîndu-se cu un galvanometru de precizie. Se deosebesc colorimetre cu o singură celulă fotoelectrică şi colorimetre cu două celule fotoelectrice, mai precise.

La fotocolorimetrele (colorimetrele fotoelectrice) cu două celule fotoelectrice, măsurătorile se fac prin metoda compensării curentului electric al unei celule fotoelectrice cu curentul celeilalte celule fotoelectrice. In acest caz, compensarea poate avea loc fie optic, fie electric. In ambele cazuri, momentul compensării se determină prin încetarea trecerii curentului prin galvanometrul de zero, adică a unui galvanometru care este destinat să pună în evidenţă prezenţa sau absenţa curentului.

Cauzele abaterilor de la legea Lambert-Beer.

1. Cauza abaterii de la legea fundamentală a colorimetriei este influenţa electroliţilor străini care se găsesc în soluţie. Dacă coloraţia s-a produs în urma deformării învelişu-

rilor electronice ale ionului, fenomen ce are loc la compuşii anorganici (permanganaţi, cromaţi etc.), atunci concentraţiile mari ale electroliţilor străini modifică deformarea, ceea ce are ca urmare schimbarea capacităţii de absorbţie a luminii şi deci modificarea extincţiei.

2. Mulţi compuşi coloraţi se disociază în soluţii:

$$AB \rightleftharpoons A^+ + B^-,$$

şi de multe ori culoarea ionului este alta decît culoarea moleculei. De exemplu, culoarea moleculei de acid picric $HOC_6H_2(NO_2)_3$ este galbenă deschis, iar a ionului de acid picric $OC_6H_2(NO_2)_3^-$ este galbenă. Ecuaţiei disocierii îi corespunde constanta de echilibru:

$$K = \frac{[A^+]\,[B^-]}{[AB]} \qquad K = C\,\frac{\alpha^2}{1-\alpha},$$

în care:

C-este concentraţia; α - gradul de disociere.

Intensitatea colorafiei, care depinde de raportul dintre concentraţiile particulelor colorate şi ale celor incolore, variază cu schimbarea concentraţiei totale a soluţiei, deoarece, în acest caz, are loc concomitent o modificare a gradului de disociere. Ca rezultat, la diluarea sau la concentrarea soluţiilor vor avea loc abateri de la legea fundamentală a colorimetriei.

3. Foarte mulţi compuşi coloraţi sînt sensibili la concentraţia ionilor de hidrogen. In afară de reacţiile care decurg direct cu participarea ionilor de hidrogen, ca de exemplu:

$$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

galben portocaliu

şi care sînt însoţite de o schimbare a colorafiei, aproape toate

celelalte reacţii sînt întovărăşite într-un grad mai mare sau mai mic,de o schimbare a coloraţiei cu modificarea pH-ului mediului.

4.O mare importanţă în abaterile de la legea fundamentală a colorimetriei o are procesul de formare a complecşilor şi în special procesul de formare reciprocă a complecşilor.De exemplu:

$$CoCl_2 + CoCl_2 \rightleftharpoons Co^{2+}(CoCl_4)^{2-}$$

Soluţia de $CoCl_2$ este albastră la o concentraţie mare şi devine roză prin diluare.În acelaşi timp are loc o variaţie a lui E, deoarece coeficientul molar de extincţie al soluţiei roze este altul decît al soluţiei albastre.

5.Mulţi compuşi coloraţi îşi schimbă culoarea dacă sînt lăsaţi să stea mai mult timp.In unele cazuri,coloraţia unui compus nu apare imediat,ci după un timp oarecare.In alte cazuri intensitatea maximă a coloraţiei se obţine la început,apoi intensitatea scade treptat.

Colorimetrarea este cea mai precisă şi mai sensibilă în domeniul intensităţii maxime a coloraţiei.De aceea trebuie stabilit în prealabil pe cale experimentală,intervalul de timp în care coloraţia atinge intensitatea maximă şi este stabilă un timp destul de lung şi în acest interval trebuie făcută determinarea colorimetrică.

6.Intensitatea coloraţiei,deci şi extincţia,depind de temperatură;relaţia dintre mărimile E şi t este foarte variată.

Prin urmare,la colorimetrare trebuie păstrată temperatura constantă;totuşi influenţa temperaturii în majoritatea cazurilor nefiind mare ea poate varia în limitele $\pm$ 1 -3°C.

7.Formarea compusului colorat şi intensitatea sa depind de foarte multe ori de anumite condiţii,cum sînt: cantitatea de reactiv adăugată,ordinea de adăugare,concentraţia reactivului etc.

Reguli de lucru. Pe baza celor expuse mai sus, se pot formula condiţiile generale de efectuare a determinărilor colo-

rimetrice:

1. Coloraţia să fie specifică pentru substanţa de analizat şi toate substanţele care dau o culoare analogă sau care micşorează intensitatea ei să fie separate sau legate în complecşi incolori.

2. Coloraţia să nu se schimbe în decursul întregii perioade de colorimetrare. Prin analize prealabile trebuie stabilită perioada cînd coloraţia este cea mai intensă şi mai stabilă şi în această perioadă să se efectueze colorimetrarea.

3. Coloraţia să nu varieze brusc în funcţie de aciditatea soluţiei şi de cantitatea de reactiv adăugată. Dacă se produc astfel de fenomene atunci mărimile menţionate trebuie să fie strict standardizate.

4. Coloraţia să nu varieze cu schimbarea temperaturii; dacă se observă un astfel de fenomen, colorimetrarea trebuie făcută la o temperatură determinată.

5. Intensitatea culorii să fie proporţională cu concentraţia substanţei de analizat (respectarea legii fundamentale a colorimetriei).

6. Concentraţia soluţiilor ce se colorimetrează să nu fie foarte mică, deoarece variaţia intensităţii coloraţiei unor astfel de soluţii se distinge greu cu ochiul.

7. In cazul determinărilor colorimetrice să fie luate măsuri speciale de precauţie împotriva obosirii ochilor observatorului.

Principiul metodei colorimetrice

Metodele colorimetrice se bazează pe compararea absorbţiei a două soluţii de diferite concentraţii ale aceleiaşi sub-

stante colorate. Măsurătorile se fac într-un domeniu larg al spectrului, eventual în lumină albă, rezultatele fiind independente de puritatea spectrală a luminii utilizate. In colorimetrie nu se fac determinări de extincţie, ci numai comparări vizuale (colorimetrie vizuală) sau fotoelectrice (fotocolorimetrie).

Practic, se lucrează cu o soluţie de concentraţie cunoscută (C_1) a substanţei de dozat şi cu soluţia a cărei concentraţie (C_2) vrem să o determinăm. Se analizează intensitatea luminii transmisă prin soluţia C_1 cu aceea transmisă prin soluţia C_2, variind grosimea stratului absorbant. In momentul egalării intensităţilor transmise prin ambele soluţii absorbanţa este aceeaşi, deci:

$$A_1 = \varepsilon c_1 d_1 = A_2 = \varepsilon c_2 d_2$$

de unde:

$$c_2 = c_1 \frac{d_1}{d_2}$$

unde d_1 este grosimea stratului de soluţie cu concentraţia C_1 şi d_2 este grosimea stratului de soluţie cu concentraţia C_2. Aceasta este legea de bază a colorimetriei: la egalitate de absorbanţă, grosimea stratului absorbant este invers proporţională cu concentraţia respectivă. Actualmente aceste măsurători sînt considerate prea imprecise de aceea nu mai sînt utilizate decît în laboratoarele slab dotate.

Dintre tipurile de colorimetre se prezintă schema colorimetrului Duboscq (fig.104).

Fascicolele de lumină după reflexia pe oglindă sînt îndreptate vertical şi ajung, după ce străbat două cuve şi două baghete de sticlă, în ocular, unde luminează cîte un semicerc. Baghetele de sticlă pot fi mişcate în sus sau în jos cu ajutorul

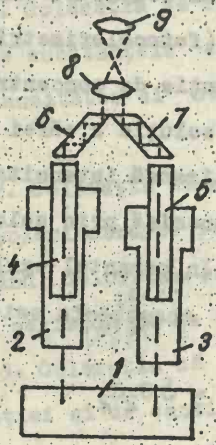


Fig.104 Schema colorimetrului Duboscq (1-oglindă;2,3-cuve; 4,5-baghete de sticlă; 6,7-prisme;8,9-lentile)

unor guruburi,în faţa a două rigle gradate în milimetri. Înălţimea la care se află bagheta corespunde grosimii stratului (d).Odată cu cilindrele se deplasează şi vernierele.Vernierul permite să citim cu o precizie de 0,1 mm. In acest scop se citeşte pe rigla gradată la care se găseşte diviziunea zero de pe vernier.In cazul cînd zero nu coincide exact cu o diviziune de pe riglă se citeşte diviziunea de dedesubt şi apoi căutăm care din diviziunile vernierului coincide cu o diviziune de pe riglă.Dacă zero este deasupra diviziunii 18 şi diviziunea 7 de pe vernier coincide exact unei diviziuni de pe riglă.Înălţimea în acest caz este 18,7.

Pentru a afla corecţia aparatului se pune în cele două cuve aceeaşi soluţie colorată,se fixează înălţimea unei baghete la 20 mm şi apoi se citeşte înălţimea celei de a doua după ce s-au adus semicercurile din ocular la egalitate de culoare.Această operaţie se repetă de 4-5 ori notînd înălţimile constatate.Presupunînd că s-au găsit următoarele valori: 20,3;

20,2; 20,4; 20,4; 20,2, media rezultată este de 20,3 corecţia fiind -0,3 mm., Aceasta trebuie scăzută totdeauna din înălţimile citite. Practic se ia pentru soluţia cu concentraţie cunoscută (soluţie standard) o înălţime dată (de ex.20 mm) şi apoi se potriveşte înălţimea celeilalte baghete până la obţinerea egalităţii de culoare a celor două semic ri în ocular. Se repetă de 3-4 ori această operaţie luînd media valorilor găsite, apoi se calculează concentraţia necunoscută folosind formula indicată mai înainte.

Intre d_1 şi d_2 nu trebuie să fie o diferenţă mai mare de 1/3. Trebuie avut grijă ca totdeauna cilindrii de sticlă şi cuvele să fie perfect curate.

Principiul metodei fotometrice

Metodele fotometrice se bazează pe determinarea valorii absolute a extincţiei, concentraţia necunoscută se calculează pe baza relaţiei: $E = \varepsilon C.d.$

ε - coeficientul molar de extincţie
C - concentraţia
d - grosimea stratului absorbant

Măsurătorile se efectuează în condiţiile în care legea Lambert-Beer este respectată. Aceasta este valabilă doar într-un domeniu limitat de concentraţii, stabilit prin efectuarea unei curbe de etalonare. Măsurătorile se fac în condiţiile în care s-a făcut etalonarea determinînd extincţia probei faţă de o cuvă de referinţă ce conţine reactivii fără componentul de analizat (proba în alb). Se raportează apoi extincţia la curba de etalonare, calculînd cantitatea de component de analizat ce corespunde extincţiei citite.

Aparatura.

Se pot folosi fotometre vizuale sau fotoelectrice.

Dintre fotometrele vizuale în cele ce urmează se prezintă fotometru Pulfrich,(fig.105) şi modul de funcţionare.

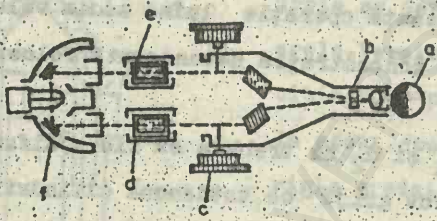


Fig.105 Schema unui fotometru Pulfrich.
a) ocular; b) filtru; c) tambur de măsură;
d) port-cuvă; e) cuvă; f) lampă fotometrică.

De la sursa de lumină se desfac două fascicole de raze sinetrice: acestea întîlnesc înaintea ocularului un filtru care lasă să treacă numai rezele cu o lungime de undă determinată ce ajung în ocular.Tamburele fiind puse la zero se văd două semicercuri iluminate la fel.In drumul lor,fascicolele străbat cuvele. Dacă în cuve de aceeaşi grosime se pune într-una soluţia de măsurat şi în cea de a doua solventul şi reactivii (proba în alb), ocularul va arăta o inegalitate de iluminare a celor două semicercuri,din cauza deosebirii de absorbţie.Pentru a le readuce la egalitate se roteşte tamburul din partea solventului.Se citeşte

extincţia direct pe tambur.Se repetă de cîteva ori această operaţie şi se ia media extincţiilor citite.

Grosimea cuvelor trebuie luată astfel ca extincţiile să aibă valori între 0,2 -0,8.Este bine ca după o determinare să se schimbe locul cuvelor (una în locul celeilalte) şi se repetă măsurătoarea întocmai ca înainte.Se ia media valorilor găsite. În felul acesta extincţia este independentă de orice asimetrie optică.

Odată stabilită extincţia E_1 a unei soluţii cu concentraţia cunoscută C_1, se poate afla o concentraţie necunoscută C_2 prin determinarea extincţiei E_2 corespunzătoare,cu ajutorul formulei:

$$C_2 = C_1 \cdot \frac{E_2}{E_1}$$

Ambele extincţii se determină pentru aceeaşi grosime a cuvei şi aceeaşi lungime de undă (acelaşi filtru).

Metoda fotocolorimetrică.

Metodele fotoelectrice de analizat fac parte din metodele obiective (adică care nu depind de organele senzoriale ale omului).La baza metodei fotoelectrice de analiză stă fenomenul efectului fotoelectric(fotoefect).Se numeşte fotoefect,fenomenul de desprindere a electronilor din atomii substanţelor sub influenţa fluxului luminos.

Colorimetria fotoelectrică fiind legată de folosirea fotoelementelor,aparatele destinate pentru analiza fotoelectrică se numesc fotocolorimetre.Astăzi se fabrică o serie de fotocolorimetre cu compensare optică.

De exemplu,în fig.106 ,este prezentată schema generală a unui fotocolorimetru,care se fabrică în industria sovietică -FEK-54.

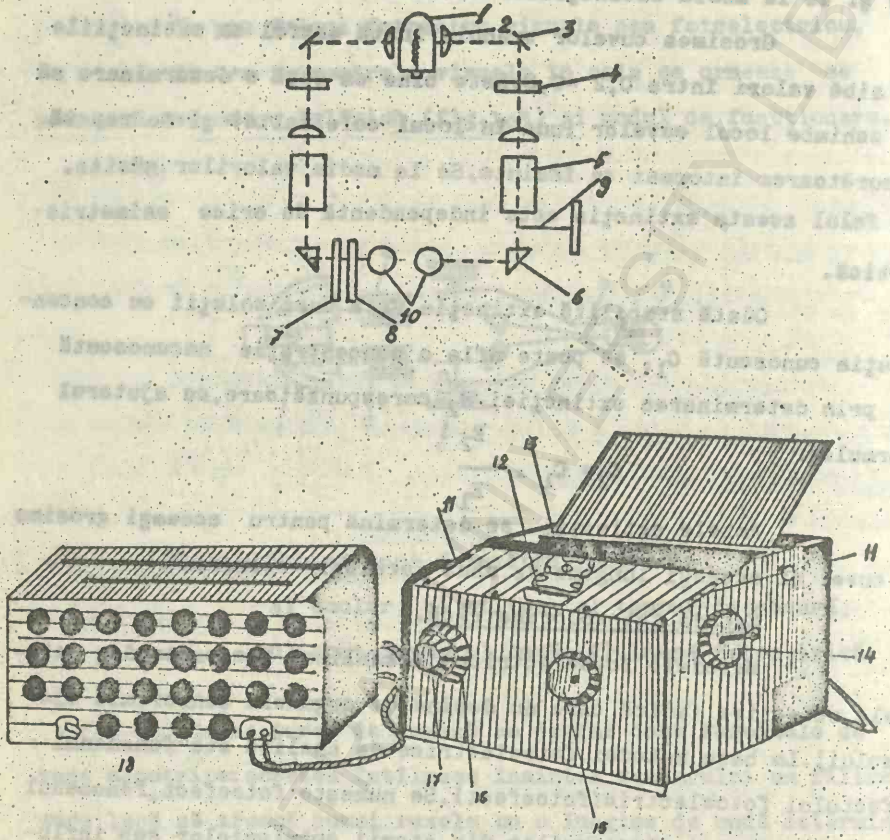


Fig.106 Schema şi aspectul general a fotoelectrocolorimetrului FEK-54.

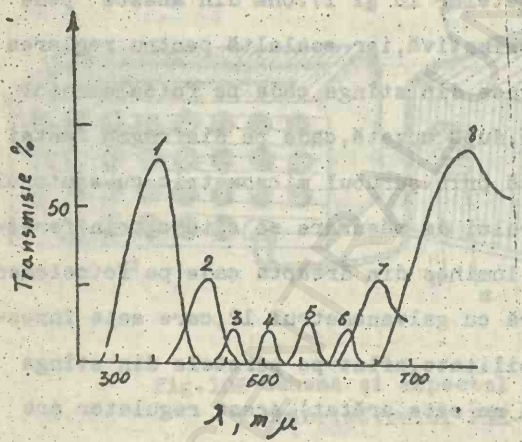
1.becul de incadescenţă; 2.lentilele; 3.oglinzile; 4.filtrele de lumină; 5.cuvetele; 6.prismele; 7,8 penele de compensare; 9.diafragma fantei; 10.fotoelementele; 11.ferestrele pentru citirea indicaţiilor tamburului; 12.galvanometrul; 13.locaşurile pentru cuvete; 14.maneta diafragmei; 15.maneta pentru permutarea filtrelor de lumină; 16,17 maneta pentru reglarea penelor de compensaţie; 18.stabilizatorul cu tub electronic.

Pentru îmbunătăţirea stabilităţii fluxului luminos, fotocolorimetrul este înzestrat cu stabilizatorul cu tub electronic 18, care alimentează becul de incandescenţă al fotocolorimetrului şi sistemul de fotoelemente cu vid cu care este înzestrat acest fotocolorimetru. Schema principală a acestui fotocolorimetru este reprezentată în fig. 106. Fluxul luminos de la becul de incadescenţă 1 trece prin lentilele 2, se reflectă pe oglinzile 3 şi, trecînd prin filtrele de lumină 4, cad pe cuvele 5. Permutarea filtrelor de lumină se realizează cu ajutorul unei manete speciale 15. Cuvele se introduc în locaşuri speciale 13. Fluxul luminos din stînga, trece prin cuvă, cade prin prisma 6 pe penele de compensare 7 şi 8, care se deplasează cu ajutorul manetelor 16 şi 17. Una din aceste pene serveşte pentru reglarea aproximativă, iar cealaltă pentru reglarea precisă. După pene, fluxul luminos din stînga cade pe fotoelementul 10. Fluxul luminos din dreapta, după cuvetă, cade pe diafragma fantei de măsurare 9, care se reglează prin şurubul micrometric cu ajutorul manetei 14. Indicaţiile tamburului de măsurare se citesc prin ferestrele 11. După aceasta, fluxul luminos din dreapta cade pe fotoelementul 10. Fotocurenţii se măsoară cu galvanometrul 12, care este înzestrat cu regulatorul de sensibilitate, aflat pe peretele din stînga fotocolorimetrului (în figură nu este arătat). Acest regulator are trei poziţii, care corespund sensibilităţii minime, medii şi maxime a galvanometrului.

Filtre de lumină. Se numesc filtre de lumină mediile colorate (sticla, pelicule, soluţii) care lasă să treacă prin ele numai radiaţiile unui anumit domeniu spectral.

In fig. 107 sînt reprezentate caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină cu care sînt înzestrate unele fotocolorimetre.

Cunoscînd curba de absorbţie a luminii de către soluţia de analizat,se poate alege un filtru care lasă să treacă prin el numai radiaţiile absorbite de soluţie şi le reţine pe toate celelalte.In fig.108 este reprezentată curba de absorbţie a luminii de către soluţia de $K_2Cr_2O_7$ cu difenilcarbazidă şi curba de absorbţie a filtrului de lumină.După cum se vede, filtrul lasă să



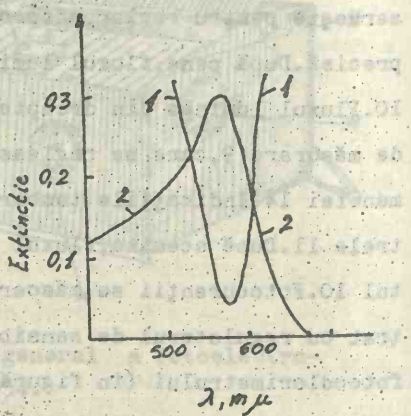


Fig. 107.Caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină:
1.Maximul de 360 mμ; 2.maximul la 415mμ;
3.maximul la 455 mμ; 4.maximul la 500mμ;
5.maximul la 540 mμ; 6.maximul la 580mμ;
7.maximul la 610 mμ; 8.maximul la 660mμ;

Fig.108.Curbe de absorbţie a luminii:
1.cu filtru de lumină;
2.cu soluţie de $K_2Cr_2O_7$ cu difenilcarbazidă.

treacă prin el, într-o măsură mai mare, tocmai acele radiaţii care sînt absorbite de soluţie, reţinînd toate celelalte radiaţii.

Trebuie remarcat faptul că nu întotdeauna se poate alege un astfel de filtru de lumină ideal cum este cel reprezentat în fig.108 , la care minimul de absorbţie al filtrului de lumină coincide cu maximul de absorbţie al soluţiei. De cele mai multe ori, cu ajutorul filtrului de lumină se reuşeşte să se separe numai aproximativ domeniul necesar al spectrului.

In cazul cînd caracteristica spectrală a soluţiei de analizat nu este cunoscută, filtrul de lumină se alege astfel încît culoarea lui să fie complimentară culorii soluţiei.

In fig.109 este reprezentată curba culorilor complimentare. Prin folosirea acestei curbe se poate alege culoarea necesară a filtrului de lumină.

Folosirea filtrelor de lumină măreşte sensibilitatea analizei colorimetrice şi lărgeşte posibilităţile ei de utilizare.

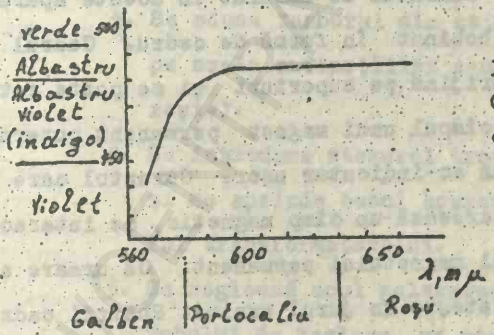


Fig. 109
Curba culorilor complimentare.

Galvanometre. Pentru măsurarea fotocurenţilor în colorimetrele fotoelectrice se folosesc galvanometre, iar scala acestora cu o construcţie generală absolut identică, poate fi unilaterală cu zero la capătul stîng, sau bilaterală, cu zero în mij-

locul scalei. Primul tip de scală se utilizează în schemele în care galvanometrul serveşte drept indicator al curentului, iar cel de al doilea în schemele, în care galvanometrul serveşte drept aparat care înregistrează echilibrul curenţilor.

Din numărul mare de sisteme şi construcţii de galvanometre existente, în cele ce urmează se prezintă numai galvanometrul cu ac şi cu oglindă, de tipul magneto-electric, deoarece tocmai acest tip este cel mai bun pentru măsurătorile fotoelectrice obişnuite.

Construcţia galvanometrelor magneto-electrice se bazează pe următorul principiu: dacă un conductor prin care trece un curent este aşezat în cîmpul magnetic al unui magnet permanent, atunci, în urma interacţiunii dintre cîmpul magnetic al magnetului permanent şi curent, conductorul tinde să se deplaseze cu o forţă cu atît mai mare, cu cît va fi mai mare intensitatea curentului care trece prin el. Curentul de măsurat în aceste aparate trece printr-un conductor bobinat în formă de cadru. Cadrul este fixat pe un ax care se sprijină pe suporturi şi se poate roti liber. Cadrul se află în cîmpul unui magnet permanent puternic şi de acesta este fixat un ac-indicator uşor. Curentul care trece prin spirele cadrului creează un cîmp magnetic, ce interacţionează cu cîmpul magnetic al magnetului permanent. Ca urmare a acestui fapt, cadrul se roteşte în jurul axului. Rotirii cadrului îi se opun arcurile spiralate, care tind să-l readucă în poziţia iniţială. Interacţiunea a două forţe (a forţei care tinde să rotească cadrul şi a forţei arcurilor, care i se opune) obligă cadrul să se stabilizeze într-o anumită poziţie determinată de intensitatea curentului măsurat.

Cuvele. Cuvele care se folosesc pentru analize fotocolorimetrice trebuie să satisfacă următoarele condiţii:

- să fie incolore, adică să lase să treacă prin ele toate undele spectrului vizibil;
- să aibă suprafeţele optice strict paralele;
- să aibă o stabilitate mare la acţiunea reactivilor chimici;
- să aibă rezistenţa mecanică;
- să aibă o construcţie simplă.

Modul de lucru.

I. Pregătirea fotocolorimetrului pentru lucru:

1. Se trece comutatorul de sensibilităţi al galvanometrului pe poziţia zero.
2. Se scot penele optice din drumul fasciculului de lumină rotind tamburii de acţionare corespunzători.
3. Se aduce tamburul din stînga la diviziunea zero pe scala extincţiilor sau a absorbanţelor (scala roşie).
4. Se introduce ştekerul transformatorului în priză şi se aprinde becul aparatului de la întrerupătorul transformatorului.
5. Se reglează acul galvanometrului, cu ajutorul şurubului de reglare, pe poziţia zero de pe scală.
6. Se aduce în calea fasciculelor filtrul necesar.

II. Determinarea extincţiei sau absorbtivităţii molare pentru lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbţie pentru substanţa de analizat:

1. Se aşează în lăcaşul cuvelor: o cuvă plină cu solvent (apă) în partea stîngă, cuvă cu solvent (apă) de aceeaşi grosime de strat în partea dreaptă.
2. Se aduce comutatorul de sensibilitate al galvanometrului pe poziţia 1.
3. Se egalizează fluxurile luminoase ale celor două fascicole cu ajutorul penei optice mari acţionată de la tamburul mare al penelor optice, egalizare constatată prin indicaţia de curent zero a galvanometrului. Aceasta este egalizarea "grobă".
4. Se trece comutatorul de sensibilităţi al galvanometrului pe poziţia 2.
5. Se egalizează din nou fluxurile luminoase ale celor două fascicole cu ajutorul penei optice, urmărind indicaţiile galvanometrului. Aceasta constituie egalizarea fină.
6. Se trece comutatorul de sensibilitate al galvanometrului pe poziţia zero.
7. Se schimbă cuva cu solvent din partea dreaptă cu o cuvă identică plină cu soluţia a cărei extincţie sau absorbanţă urmează să se măsoare.
8. Se execută egalizarea "grobă" şi fină a fluxurilor celor două fascicole, utilizînd de data aceasta diafragma reglabilă acţionată de tamburul gradat în extincţie sau absorbanţe.
9. Se trece comutatorul de sensibilităţi pe poziţia zero şi se citeşte valoarea extincţiei sau a absorbanţei pe tambur.

10. Se execută mai multe determinări ale extincției sau absorbanței aceleași probe și se consideră media aritmetică a acestora.

III. Calculul. Cunoscînd extincția (absorbanța) probei de analizat se raportează extincția respectivă la curba de etalonare (care a fost executată în condiții identice cu a probelor de analizat) și se calculează cantitatea de component de analizat ce corespunde extincției respective.

Efectuarea măsurătorilor fotometrice

In practica măsurătorilor fotometrice se poate lucra în trei feluri: cu ajutorul unei curbe de etalonare, cu ajutorul unui standard la fiecare serie de determinări și pe baza coeficientului molar de extincție.

a) Curba de etalonare urmărește stabilirea corelației dintre extincție și concentrație pe domeniul în care legea Lambert-Beer este aplicabilă. Practic, se face o soluție etalon de concentrație cunoscută a substanței de analizat și se efectuează reacția de culoare cu diferite cantități din soluția etalon, exact în condițiile în care se va lucra și cu probele de analizat. Se citesc extincțiile față de o cuvă martor, ce conține reactivii cu excepția substanței de analizat. Se reprezintă grafic curba de etalonare pe hîrtie milimetrică, trecînd pe ordonată extincțiile, iar pe abscisă cantitatea de substanță. In cazul în care se lucrează corect se obține o dreaptă care trece prin origine. In afara domenului de liniaritate legea Lambert-Beer nu mai este respectată și în acest domeniu nu se va lucra.

Pentru calcularea rezultatelor unei analize se raportează extincția la curba de etalonare și se obține rezultatul pentru fiecare probă.

b) Calculul rezultatelor folosind un standard.

Pentru a lucra în modul cel mai corect se fac patru determinări notînd cu:

B = proba în alb (reactivii): conţine toţi reactivii şi apă distilată, în volum egal cu cel al probei de analizat şi al standardului.

P = proba de analizat; conţine reactivii şi materialul de analizat.

S = standardul: conţine reactivii şi soluţia standard.

A = conţine numai materialul de analizat fără reactivi de culoare.

Dacă se citesc extincţiile faţă de o cuvă cu apă distilată:

E_p corectată = $E_p - E_A - E_B$

E_S corectată = $E_S - E_B$

Dacă se notează cu C_P concentraţia probei şi cu C_S concentraţia standardului, relaţia de calcul (pe baza legii Lambert-Beer) este:

$$C_P = \frac{E_P \text{ corectată}}{E_S \text{ corectată}} \cdot C_S$$

Practic proba A este necesară doar cînd materialul de analizat este colorat. De asemenea, se pot citi extincţiile probei şi ale standardului faţă de proba în alb (B).

c) Calculul rezultatelor cu ajutorul coeficientului de extincţie.

Se poate renunţa la folosirea standardului dacă sînt îndeplinite următoarele condiţii: substanţa de analizat este

colorată sau produsul colorat este în relaţie stoechiometrică şi reproductibilă cu substanţa de analizat; legea lui Beer este valabilă; se utilizează pipete etalonate;se folosesc cuve cu pereţii plani-paraleli cu grosimea stratului,cunoscută.

In aceste condiţii se pot folosi următoarele formule:

$$C = \frac{E_p}{a \cdot d} \cdot \text{diluţia probei}$$

unde: a este coeficientul de extincţie în procente,d este grosimea stratului absorbant,E_p este extincţia probei şi C concentraţia substanţei în g/100 ml;

$$C = \frac{E_p}{\varepsilon \cdot d} \cdot \text{diluţia probei}$$

unde: ε este coeficientul molar de extincţie,iar C este concentraţia molară (mol/1000 ml) a substanţei de analizat.

DOZAREA FOSFORULUI

Fosforul se găseşte în ser sub formă de fosfaţi minerali (fosfaţi monoacizi şi diacizi) şi ca esteri ai acidului fosforic cu diverşi compuşi organici (alcooli,zaharuri,amino-alcooli).Asemenea esteri organici cu fosfor intră în special în compoziţia fosfolipidelor.Fosforul din compuşii organici se numeşte fosfor organic,iar cel conţinut în fosfaţi minerali, fosfor mineral.

Metoda Bell-Doisy,Briggs

Principiu.Ionul fosfat formează cu acidul molibdic (molibdat de amoniu în soluţie acidă),un complex cu formula

PO_4H_3,12 MoO_3 (acid-fosfo-duodecimonomolibdenic), care în prezența unui reductor trece în albastru de molibden (amestec de oxizi de molibden). Culoarea obținută este proporțională cu cantitatea de molibden din fosfomolibdat, deci cu cantitatea de fosfor din probă.

Reactivi necesari.

- Soluție de acid tricloracetic 20 %.

- Soluție de molibdat de amoniu. Se dizolvă 25 g molibdat de amoniu în 300 ml apă distilată, apoi se filtrează. Se adaugă cu atenție 75 ml acid sulfuric concentrat și se completează cu apă distilată până la 500 ml.

- Soluție de hidrochinonă 1 %, (proaspăt preparată) la care se adaugă o picătură de acid sulfuric.

- Soluție de disulfit de Na 20 %, proaspăt preparată, în cantitatea necesară pentru probele ce se efectuează.

- Soluție standard stoc de fosfat: fosfat monopotasic (PO_4H_2K) 2,197 g, apă până la 500 ml.

După dizolvarea completă a substanței se adaugă 2,5 ml cloroform pentru conservare.

Fosfatul monopotasic trebuie să fie în prealabil uscat la 100°C și răcit într-un exicator; 1 ml soluție conține 1 mg P.

- Soluție etalon. Se diluează 1/100 soluția standard stoc de fosfat (soluția etalon nu se păstrează).

1 ml soluția etalon conține 0,01 mg P.

- Acid sulfuric concentrat.

- Acid azotic concentrat.

Modul de lucru. a) Stabilirea curbei etalon. Se măsoară

toţi reactivii, aşa cum se arată în tabela următoare.

TABELA nr.25

Eprubeta	1	2	3	4	5	6	7
Soluţie etalon de fosfor în ml	1	2,5	5,0	7,5	10	12,5	0
Reactiv molibdic în ml	1	1	1	1	1	1	1
Soluţie de hidrochinonă în ml	1	1	1	1	1	1	
Soluţie de sulfit în ml	1	1	1	1	1	1	1
Apă pînă la 20 ml	16	14,5	12,0	9,5	7	4,5	17
Concentraţia fosforului în mg. luat în în probă	0,01	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	
Exemplu de extincţii găsite	0,046	0,095	0,192	0,235	0,275	0,843	

După 30 min. de repaus se citesc la fotocolorimetrul Pulfrich sau la fotocolorimetru de tip FEK-M soluţiile 1,2,3, 4,5 şi 6 faţă de soluţia 7, folosind o cuvă de 10 mm şi filtrul S_{66} sau filtru roşu în cazul cînd citirile se fac la fotocolorimetru FEK-M. Cu valorile obţinute se trasează o curbă, însemnînd pe absciză cantităţile de P luate în probă, iar pe ordonată extincţiile obţinute pentru fiecare soluţie etalon. Punctele se unesc între ele. Se obţine o linie dreaptă care trece prin origine.

b) <u>Dozarea fosforului anorganic.</u> Se măsoară într-o eprubetă:

Ser nehemolizat sau plasmă 2 ml
Apă . . . . . .6 ml
Acid tricloracetic . . . 2 ml

Se agită bine şi se filtrează prin hîrtie de filtru cantitativă. In două eprubete se măsoară reactivii conform tabelei.

TABELA nr.24

Eprubeta	Martor	Probă
Filtrat limpede, în ml	0	5
Reactiv molibdic în ml	1	1
Soluţie de hidrochinonă în ml	1	1
Soluţie de disulfit în ml	1	1
Apă	17	12

După 30 min. de repaus se citeşte la fotocolorimetrul Pulfrich proba faţă de martor, folosind cuva de 10 mm şi filtrul S_{66} (sau la fotocolorimetru FEK-M) . Extincţia obţinută se raportează la curba etalon pentru obţinerea valorii fosforului în miligrame conţinut în probă.

Calcul. Dacă N mg este cifra găsită pe curbă, fosforul în miligrame pentru 100 ml ser sau plasmă va fi Nx100.

Observaţie. Dozarea se poate efectua şi cu 1 ml ser sau plasmă. Pentru 5 ml filtrat tricloracetic calculul va fi:

Fosfor, în mg, pentru 100 ml = N x 200

Valori fiziologice:

- la adult: 2-5 mg P anorganic/100 ml ser;

- la copii: 4-7 mgP/100 ml ser.

c) Dozarea fosforului acido-solubil. Se măsoară într-un balon Kjeldahl mic 5 ml filtrat triçloracetic ce corespunde la 1 ml ser sau plasmă sau 1 ml filtrat de sînge ce corespunde la 0,2 ml sînge.

Se adaugă lo picături acid sulfuric concentrat şi se fierbe încet pe un microbec, pînă cînd volumul scade la 1 ml.

Se adaugă apoi 1 ml acid azotic concentrat şi se continuă încălzirea pînă la decolorarea completă.

După răcire se trece cantitativ în balon cotat de 10 ml, spălînd de 3 ori cu cîte 1-2 ml apă şi se aduce la semn. Din această soluţie se iau 5 ml (corespunde la 0,5 ml ser sau plasmă sau la 0,1 ml sînge).

Se pregăteşte un martor cu 5 ml apă şi restul reactivilor, care se tratează la fel cu proba. Fosforul din ambele soluţii se determină după indicaţiile date la dozarea fosforului anorganic.

Calcul: Pentru ser sau plasmă.

Dacă N mg este cifra găsită pe curbă, fosforul în miligrame pentru 100 ml va fi: N x 200

- Pentru sînge.

Dacă N mg este cifra găsită pe curbă, fosforul în mg pentru 100 ml va fi: N x 1000.

Valori fiziologice:

2,5 - 5 mg P acido-solubil/100 ml ser sau plasmă

18 - 35 mg P acido-solubil/100 ml sînge total.

d) Dozarea fosforului lipidic (lecitină).

Reactivi necesari.

- Alcool-eter în părţi egale
- Soluţie acid sulfuric n/10.
- Perhidrol.

Modul de lucru. Pentru dozarea fosforului lipidic sînt necesare trei operaţii distincte:

1. Extragerea lipoizilor. Se introduc într-un balon cu dop rodat de capacitate convenabilă, 18 ml solvent alcool-eter şi 0,5 ml ser sau plasmă. Se agită bine, se adaptează un refrigerent

cu reflux şi se fierbe conţinutul pe o baie de apă. In momentul în care lichidul a început să fiarbă, se îndepărtează refrigerentul şi se răceşte soluţia la temperatura camerei. Se transvazează cantitativ amestecul solvent-ser într-un balon cotat de 25 ml şi se completează la semn cu amestecul alcool-eter. Se agită pentru omogenizare şi se filtrează.

2. Mineralizarea. Intr-un balon Kjeldahl de 25 ml se măsoară 5 ml filtrat (0,1 ml ser), se adaugă 0,5 ml acid sulfuric şi cîteva perle de sticlă pentru reglarea fierberii. Se încălzeşte pe un microbec conţinutul balonului pînă la culoarea brună. Se adaugă din cînd în cînd cîte o picătură de perhidrol şi se continuă fierberea pînă la completa decolorare a soluţiei. După răcire se transvazează conţinutul balonului Kjeldahl într-un balon cotat de 10 ml şi se completează cu apă pînă la semn.

3. Reacţia de culoare. Din soluţia obţinută se măsoară 5 ml (0,05 ml ser) şi se trece într-un balon cotat de 20 ml. Fosforul se determină după îndicaţiile date la dozarea fosforului anorganic. Concomitent se pregăteşte un martor cu 5 ml apă şi restul reactivilor, care se tratează la fel cu proba.

Calcul

Dacă N mg este cifra găsită pe curbă, fosforul lipidic în miligrame pentru 100 ml ser sau plasmă va fi: N x 2000

- pentru lecitină: N x 2000 x 25 = lecitină mg/100 ml ser sau plasmă.

Valori fiziologice. In ser fosforul lipidic este cuprins între: 6-7 mg/100 ml.

In sîngele total, fosforul lipidic este în concentraţie de 12-14 mg/100 ml.

Lecitină: 120-200 mg/100 ml ser sau plasmă.

e) Dozarea fosforului total

Determinarea din ser. Se măsoară 1 ml ser şi se adaugă 24 ml apă; din soluţia diluată de ser se iau 5 ml (corespunde la 0,2 ml ser) şi se procedează ca la determinarea fosforului acido-solubil.

Determinarea din sînge. Se măsoară 1 ml sînge total şi se adaugă 49 ml apă. Din soluţia diluată de sînge se iau 5 ml (corespunde la 0,1 ml sînge) şi se procedează ca la determinarea fosforului acido-solubil. Concomitent se pregăteşte un martor cu 5 ml apă şi restul reactivilor, care se tratează la fel cu proba.

Calcul

- pentru ser: dacă N mg este cifra găsită pe curbă, fosforul total în miligrame pentru 100 ml va fi N x 500;

- pentru sînge: dacă N mg este cifra găsită pe curbă, fosforul total în miligrame pentru 100 ml va fi N x 1000.

Valori fiziologice:

7-13 mg P total/100 ml ser.

30-50 mg P total/100 ml sînge total.

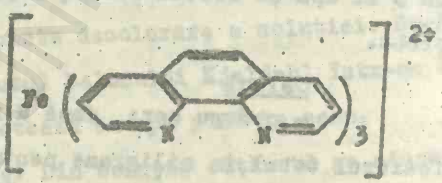
DOZAREA FERULUI IN SER (METODA HEILMEYER-PLOTNER)

Alături de o cantitate relativ mare de fer cuprins în hemoglobina din globulele roşii (cca.65 % din cantitatea totală de fer din organism), sîngele conţine fer şi în ser. Ferul seric se găseşte în cantitate mică (cca. 100 µg/100 ml) şi este transportat de către o beta-globulină din ser, numită transferină sau siderofilină. In general conţinutul în fer al serului este propor-

ţional cu cel din rezervele din ficat şi măduvă. De aceea, dozarea fierului seric dă indicaţii pentru diagnosticul anemiilor care pot fi, eventual, hipocrome (determinate de o dificienţă în fier).

Principiul metodei. Prin tratarea serului cu HCl şi defecanţi, fierul seric este eliberat în mediu sub formă de ioni Fe^{2+}. Aceştia formează cu o-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$) un complex $Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$ de culoare roz. În condiţii potrivite de lucru intensitatea culorii este proporţională cu cantitatea de fier din proba de analizat.

o-fenantrolina



complex Fe^{2+}-o-fenantrolină

Reactivi necesari.

1. În circa 40 ml de apă distilată se adaugă 49,2 ml acid clorhidric concentrat (d = 1,19) şi se aduce la volum de 100 ml cu apă distilată într-un flacon cotat.

2. Soluţie de acid tricloracetic 20 %.

3. Soluţie alcoolică de p-nitrofenol 1 %. Se dizolvă 1 g de p-nitrofenol în alcool 96 %, într-un flacon cotat de 100 ml.

4. Soluţie de amoniac 20 %.

5. Soluţie de acid sulfuric n/2; 7 ml de acid sulfuric concentrat (d = 1,84) se adaugă în mici porţiuni peste 300 ml apă distilată într-un flacon cotat de 500 ml. După răcire

se aduce la semn cu apă distilată.

6. Soluţie de hidrochinonă 2 % (se prepară în momentul întrebuinţării).

7. Soluţie de o-fenantrolină 1 %. Intr-un flacon cotat de 100 ml se introduce 1 g de o-fenantrolină şi se dizolvă în 50-60 ml apă distilată acidulată cu 2-3 picături de acid sulfuric, apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Modul de lucru. Se face mai întîi defecarea serului şi apoi dezvoltarea culorii.

a. Defecarea. Se introduc într-o eprubetă 2 ml ser şi 1 ml HCl 6n. Se agită şi se lasă în repaos 10 minute. Se adaugă 2 ml acid tricloracetic 20 %, se agită şi se lasă din nou în repaos 10 minute. Se filtrează prin hîrtie de filtru lipsită de fer.

b. Dezvoltarea culorii. Intr-o eprubetă gradată se introduc 2,5 ml din filtratul limpede obţinut la defecare, se adaugă o picătură soluţie de p-nitrofenol 1 %, se neutralizează cu soluţie de amoniac 20 % adăugat picătură cu picătură pînă cînd lichidul se colorează în galben deschis. Se adaugă apoi tot picătură cu picătură, soluţie de acid sulfuric n/2 pînă la dispariţia culorii galbene. In continuare, se adaugă 3 picături soluţie de hidrochinonă 2 % şi 3 picături soluţie de o-fenantrolină 1 %. Se agită din nou şi se citeşte volumul total (V_p) al lichidului din eprubeta gradată. Se lasă în repaos 10 minute şi se citeşte extinctia la fotometrul Pulfrich sau un fotocolorimetru de tip FEK-M faţă de apă bidistilată, folosind filtrul verde (500 mμ) şi cuva cu drum optic de 1 cm.

Se prepară în paralel şi o probă martor în altă eprubetă gradată. Pentru proba martor se foloseso 2 ml apă distilată în loc de ser. Ceilalţi reactivi se adaugă în proporţiile în care au fost introduşi în proba cu ser. Se notează volumul total (V_m) ocupat de soluţie în proba martor. După un interval de 10 minute se citeşte extincţia la fotometrul Pulfrich sau la un fotocolorimetru de tip KFK-M., în aceleaşi condiţii ca pentru proba ce conţine ser.

Calculul rezultatelor. Dacă E_p este extincţia probei cu ser şi E_m cea a probei martor, concentraţia ferului seric este dată de relaţia :

$$\left[(E_p \times V_p) - (E_m \times V_m)\right] \times 500 = \mu g \text{ Fe în 100 ml ser}$$

în care 500 este un factor de diluţie şi totodată de trecere de la extincţii la concentraţii.

Valori normale şi patologice. Valorile procentuale normale ale ferului seric sînt cuprinse între 100 şi 120 μg fer la bărbaţi şi între 80 şi 90 μg la femei. Valori mai mici decît limita inferioară (de fapt sub 70 μg) se întîlnesc în anemia hipocromă.

ANALIZA CHIMICĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ

Analiza chimică calitativă organică are drept scop identificarea elementelor care compun molecula substanţei de analizat, constituind analiza elementară calitativă, precum şi identificarea grupelor funcţionale (funcţiilor) prezente, constituind analiza funcţională calitativă.

Substanţa care se supune analizei trebuie să fie pură, adică să conţină o singură specie de molecule. Deoarece în natură nu se întîlnesc substanţe organice pure, corespunzînd definiţiei de mai sus, decît în mod excepţional, iar prin sinteză se obţin, de cele mai multe ori, amestecuri mai mult sau mai puţin complicate, una din cele mai importante operaţii ce se execută în cadrul pregătirii substanţelor organice pentru analiză este izolarea lor în stare pură şi stabilirea purităţii lor (pag.43,115).

Inainte de a trece la analiza elementară şi funcţională se face o analiză preliminară, pentru a stabili caracterul organic al substanţei de analizat şi unele proprietăţi fundamentale.

I. ANALIZA PRELIMINARĂ

Avînd în vedere scopul urmărit, indicat mai sus, analiza preliminară constă în:

- examinarea aspectului fizic al substanţei de analizat starea de agregare, culoare, miros, examen microscopic etc.

- determinarea constantelor fizice (punct de topire, punct de fierbere, densitate, indice de refracţie etc.);

- descompunerea termică şi arderea substanţei;

- determinarea solubilităţii substanţei în diferiţi dizolvanţi şi reactivi de anumită concentraţie (apă, eter dietilic,

acid clorhidric, hidroxid de sodiu, carbonat acid de sodiu, acid sulfuric concentrat) pentru obținerea unor indicații privind clasa din care face parte substanța de analizat etc.
precum și a solubilității în dizolvanții necesari pentru recristalizări și pentru separarea amestecurilor (alcool etilic, benzen, acid acetic glacial, eter de petrol etc.

- încercări preliminare cu unii reactivi;

In cele ce urmează sînt menționate datele suplimentare pe care le pune la îndemînă analiza preliminară pentru identificarea substanțelor organice, precum și probele preliminare, cărora li se acordă o deosebită atenție în planul de desfășurare a unui proces de identificare pe cale chimică a compușilor organici.

Date obținute pe baza examinării aspectului exterior al substanței de analizat.

Culoarea. Majoritatea substanțelor organice pure fiind incolore, atunci cînd este cazul, se verifică dacă culoarea substanței de analizat se păstrează după recristalizare (în cazul substanțelor solide), respectiv după distilare (în cazul substanțelor lichide), sau se datorește impurităților.

Sînt colorate următoarele clase importante de substanțe organice: nitroderivații și nitrozoderivații (numai în forma monomeră), azoderivații și chinonele. Aminele aromatice și fenolii, în special cei polihidroxilici, prezintă de obicei o colorație galbenă pînă la brună, care provine de la produșii de oxidare, chiar dacă aceștia se găsesc în cantități mici. Reacțiile aminelor aromatice și a fenolilor respectivi nefiind influențate în acest caz, se poate renunța la o purificare intensivă.

Mirosul. Unele grupe şi clase de compuşi organici au miros caracteristic: hidrocarburile din seria terpenilor (camfenul, carenul, pinenul), precum şi ciclohexanona etc. (miros terpenic); hidrocarburile halogenate (miros dulceag, amețitor); alcoolii inferiori; aldehidele; cetonele inferioare; acizii graşi inferiori (acidul formic şi acidul acetic au miros înțepător, acidul propionic etc., miros neplăcut, de transpirație); esterii alcoolilor alifatici (miros de fructe); fenolul; eterii fenolici (miros de anison); tiolii sau mercaptanii, tioeterii şi alți compuşi cu sulf în moleculă (miros neplăcut de hidrogen sulfurat); nitroderivații aromatici (miros de migdale amare); izonitrilii (miros dulceag neplăcut).

Determinarea constantelor fizice

Determinarea constantelor fizice, ca punctul de topire, punctul de fierbere, densitatea etc., care se face pentru controlul purității substanței de analizat, poate oferi în unele cazuri informații asupra structurii substanței cercetate. Astfel: ciclizarea unei catene liniare, introducerea dublei sau triplei legături, determină o creştere a densității; asocierea moleculelor (alcooli, fenoli, acizi, amide), determină o creştere a punctului de fierbere; punctul de fierbere creşte progresiv cu greutatea moleculară în diferite serii omoloage: parafine, alcooli, acizi etc. Pentru determinarea constantelor fizice v.pg.115.

Descompunerea termică şi arderea substanței
Punerea în evidență a naturii organice a substanței.
Identificarea carbonului pe lama de platină sau pe capac de creuzet de porțelan.

Este o probă preliminară foarte importantă, deoarece permite punerea în evidență a naturii organice a substanței de

analizat, implicit identificarea carbonului, precum şi obţinerea unor indicaţii privind clasa din care face parte.

Metoda se bazează pe faptul că substanţele organice, încălzite treptat pînă la roşu pe o lamă de platină (în lipsă, pe capac de creuzet de porţelan) se comportă diferit de substanţele anorganice, în sensul că se carbonizează şi ard cu o flacără luminoasă mai mult sau mai puţin fumegătoare (indicînd în acest fel prezenţa carbonului în moleculă), în timp ce substanţele anorganice nu ard.

Dacă în prima fază a încălzirii se degajă vapori, aceştia trebuie încercaţi cu o hîrtie de pH, pentru a stabili caracterul lor bazic sau acid.

Felul cum arde o substanţă organică pe lama de platină sau pe capac de creuzet, mirosul care se degajă precum şi faptul că după arderea substanţei rămîne sau nu un reziduu, pot da unele indicaţii preţioase asupra clasei de substanţe din care face parte. Astfel:

- dacă substanţa arde energic cu mici explozii, poate fi un polinitroderivat sau un ester nitric;

- dacă substanţa arde cu flacără galbenă, strălucitoare, cu fum mult, datorită existenţei în moleculă a unui procent ridicat de carbon, ea poate conţine legături duble sau triple, nucleu aromatic etc., deci pot fi prezenţi compuşi nesaturaţi sau compuşi aromatici;

- dacă substanţa arde cu o flacără aproape fără fum, ea poate fi un compus alifatic inferior, etc.

- dacă substanţa arde cu o flacără fără fum, ea poate fi un compus halogenat; compuşii polihalogenaţi nu ard decît

atunci cînd vin în contact direct cu flacăra;

- dacă substanţa arde cu o flacără slab-strălucitoare, aproape albastră, ea poate fi bogată în oxigen (alcool, eter etc);

- mirosul de acid acetic indică existenţa grupărilor acetil în molecula substanţei;

- mirosul de zahăr ars indică prezenţa unei substanţe din clasa zaharurilor (glucidelor);

- dacă după arderea substanţei rămîne un reziduu, acesta se calcinează în continuare la flacără mai mare; dacă reziduul este format din carbon, acesta va trece în CO_2 şi va dispare; dacă reziduul persistă, se pune într-un creuzet, se calcinează bine şi se analizează după metodele chimiei analitice anorganice. Reziduul rămas după o calcinare îndelungată constă de obicei din săruri anorganice, provenite dintr-o sare a unui acid organic sau din alţi derivaţi organometalici.

Materialul necesar. Substanţă organică, lamă de platină sau capac de creuzet de porţelan, cleşte metalic, bec de gaz.

Modul de lucru. Pe o lamă de platină (sau, în lipsă, pe capac de creuzet de porţelan), care în prealabil a fost curăţită prin fierbere cu acid clorhidric şi apoi încălzită la flacăra unui bec de gaz şi lăsată să se răcească, se pune o cantitate mică din substanţa de analizat (cel mult 0,05 g) şi se încălzeşte treptat la flacăra becului, pînă la roşu. Lama se încălzeşte întîi pe margini, apoi spre mijloc (unde se află substanţa), o flacără mică, pînă la arderea substanţei, urmărind cu atenţie şi notînd orice modificare a aspectului, culorii, apariţia componentelor volatile, mirosul vaporilor ce se degajă, felul cum arde substanţa, reziduul provenit din ardere.

Observaţie. Trebuie să se ţină seama de faptul că există substanţe anorganice volatile, care nu lasă nici un reziduu pe lama de platină, respectiv pe capac de creuzet de porţelan: halogenurile de amoniu, clorura de mercur Hg_2Cl_2 şi oxizii de arsen As_4O_6 şi As_4O_{10} etc.

Dacă încercarea pe lama de platină sau pe capac, de creuzet de porţelan nu este absolut concludentă, pentru a preciza natura organică a substanţei, respectiv prezenţa carbonului în moleculă, se recurge la alte metode, care pun în evidenţă în mod sigur prezenţa acestui element, de exemplu la calcinarea substanţei cu oxid de cupru (II), sau la efectuarea anumitor reacţii în soluţie: reacţia cu oxid al molibdenului (VI) MoO_3, reacţia cu $Ag_2As_3O_4$ etc.

II. ANALIZA CALITATIVĂ ELEMENTARĂ

In compoziţia moleculelor substanţelor organice cunoscute pînă în prezent, în afară de elementul nelipsit care este carbonul, cel mai frecvent intră hidrogenul, oxigenul, azotul, sulful şi halogenii: clor, brom şi iod. In substanţele naturale se întîlnesc foarte frecvent: fosforul şi numeroase metale (sodiu, calciu, magneziu, cupru, fer etc.). Prin sinteză au fost obţinute combinaţii organice cu aproape toate elementele sistemului periodic.

Metodele de analiză elementară calitativă se bazează în general pe transformarea substanţelor organice în compuşi anorganici, prin dezagregare sau prin mineralizare. Moleculele sau ionii care se formează (CO_2, H_2O, CN^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} etc.) se identifică apoi prin metodele analizei calitative anorganice.

Identificarea carbonului

Deoarece substanţele organice se caracterizează prin prezenţa carbonului în moleculă, analiza calitativă elementară organică, trebuie să înceapă cu identificarea acestui element. După cum s-a menţionat la pag. 4o1 , dacă încercarea pe lama de platină sau pe capac de creuzet de porţelan nu este destul de concludentă în ce priveşte prezenţa acestui element, trebuie încercate alte metode, care pun în evidenţă în mod sigur existenţa carbonului în substanţa de analizat.

Identificarea carbonului şi a hidrogenului prin combustia substanţei organice cu oxid de cupru (II)

Metoda se bazează pe faptul că prin combustia (calcinarea) unei substanţe organice bine uscată (ce nu conţine apă higroscopică sau apă de cristalizare) cu oxid de cupru (II), carbonul se transformă în dioxid de carbon care, introdus într-o soluţie limpede de hidroxid de bariu sau de calciu, o tulbură, datorită formării carbonatului respectiv, care se separă sub formă de precipitat, iar hidrogenul se transformă în apă, care se degajă sub formă de vapori, ce se condenseză pe părţile reci ale eprubetei, în timp ce oxidul de cupru se reduce la cupru metalic. Au loc reacţiile:

$$2CuO + C = 2Cu + CO_2$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

$$CuO + H_2 = Cu + H_2O$$

Observaţie. Oxidul de cupru trebuie să fie pur şi uscat. De aceea, în prealabil trebuie bine calcinat (ca să nu conţină urme de substanţe organice) şi ţinut în exicator, întrucît este higroscopic (poate absorbi vapori de apă din atmosferă).

Materialul necesar. Substanţă organică, oxid de cupru (II) pur şi perfect uscat, soluţie de hidroxid de bariu sau de calciu; eprubete, dintre care una greu fuzibilă şi uscată, prevăzută cu un dop de cauciuc sau de plută prin care trece un tub de sticlă îndoit în unghi drept; stativ cu clemă, bec de gaz.

Modul de lucru. Se amestecă bine 0,01-0,02 g substanţă fin pulverizată (majorată) cu 1-2 g (exces) oxid de cupru (II) majorat şi proaspăt calcinat. Amestecul omogen se introduce într-o eprubetă din sticlă greu fuzibilă, uscată. Eprubeta se astupă cu un dop de plută de bună calitate, prevăzut cu un tub de sticlă recurbat sau îndoit în unghi drept, al cărui capăt exterior se introduce pînă aproape de fundul unei eprubete ce conţine o soluţie limpede de hidroxid de bariu sau hidroxid de calciu (fig.110). Eprubeta cu amestecul de substanţă organică şi oxid de cupru (II) se fixează în poziţie (aproape) orizontală cu ajutorul unei cleme şi a unui stativ şi apoi se încălzeşte treptat, la început uşor, apoi mai puternic. Iniţial barbotează aerul dilatat, apoi dioxidul de carbon, care reacţionează cu $Ba(OH)_2$ respectiv cu $Ca(OH)_2$. Soluţia de hidroxid de bariu sau de calciu se tulbură, datorită precipitării carbonatului

Fig.110

care rezultă din reacţie. Prezenţa hidrogenului este indicată de formarea apei, care se depune în timpul calcinării pe părţile mai reci ale eprubetei şi în tub, sub formă de picături.

Identificarea azotului, sulfului şi halogenilor. Dezagregarea substanţei cu sodiu metalic.

Pentru identificarea azotului, sulfului şi halogenilor se procedează la dezagregarea substanţei care se poate realiza prin mai multe metode. Dezagregarea cu sodiu metalic a intrat de mult în uzul laboratoarelor. Conform acestei metode, dezagregarea se realizează prin încălzire cu sodiu metalic, care se combină cu carbonul, cu azotul, cu sulful şi cu halogenii din molecula organică rezultînd cianura, sulfura, respectiv halogenura de sodiu, care se identifică uşor prin reacţiile obişnuite ale ionilor respectivi. Dacă substanţa organică conţine sulf şi azot, se formează sulfocianura de sodiu. Au loc reacţiile:

$$Na + C + N = NaCN$$

$$2Na + S = Na_2S$$

$$Na + C + N + S = NaCNS$$

Materialul necesar. Substanţe organice care conţin în moleculă azot, sulf, şi halogen, sodiu metalic, sulfat de fer (II) ($FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$), soluţie de clorură de fer (III), soluţie 1:1 de acid clorhidric, soluţie de pentacianonitrozilferatului(III) de sodiu (nitroprusiat de disodiu) ($Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2\ H_2O$) 1 %. proaspăt preparată, acid acetic $CH_3 - COOH$, soluţie de acetat de plumb $Pb(CH_3COO)_2$, soluţie de clorură de bariu, acid azotic diluat, soluţie de azotat de argint 10 %, acid sulfuric, oxid de calciu chimic pur, apă distilată; tubuşor de sticlă greu fuzibilă de 5-6 cm lungime şi cu diametrul interior de 5 mm, închis

la un capăt, pahar conic sau cristalizor ,sau mojar de porţelan, sticlă de ceas, pîlnie simplă, eprubete, hîrtie de filtru, cleşte de lemn, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-un tubuşor din sticlă greu fuzibilă, lung de 5-6 cm şi cu diametrul interior de circa 5 mm, închis la unul din capete (fig.111 a), se introduc 0,02-0,05 g substanţă şi apoi o bucăţică mică de sodiu metalic (fig.111 a), curăţită de stratul superficial de oxid şi uscată cu o hîrtie de filtru. Tubuşorul se ţine înclinat cu un cleşte de lemn şi se încălzeşte la flacăra mică a unui bec, mai întîi partea unde se găseşte bucăţica de sodiu pînă cînd aceasta se topeşte, ca să reacţioneze astfel cu substanţa. Apoi, mărind flacăra, se încălzeşte pînă la roşu (incadescenţă), partea tubuşorului în care se află substanţa şi aşa fierbinte se lasă să cadă tubuşorul într-un pahar conic, creuzet, sau mojar de porţelan, ce conţine 10-15 ml apă distilată şi care se acoperă imediat cu o sticlă de ceas. Este o precauţie necesară deoarece, venind în contact cu apa rece, tubuşorul se sparge, iar excesul de sodiu topit rămas neconsumat reacţionează violent cu apa putînd da loc la accidente. Din reacţie rezultă hidroxid de sodiu şi hidrogen. In soluţie, azotul din substanţa de analizat se află sub formă de cianură, sulful sub formă de sulfură, iar halogenii sub formă de halogenuri. Se fărămiţează bucăţile negre de topitură şi apoi soluţia se filtrează pentru a o separa de cărbune

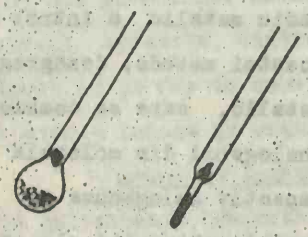


Fig.111

şi de bucăţile de sticlă, iar în filtrat se identifică azotul, sulful şi halogenii.

Observaţii

- Dacă substanţa de analizat este volatilă sau se descompune uşor, calcinarea cu sodiul metalic se face într-un tubuşor de formă specială (fig.III b) în care vaporii substanţei sînt obligaţi să treacă peste sodiul topit, pentru ca azotul şi carbonul să poată fi reţinuţi sub formă de cianură de sodiu.

- La efectuarea acestor experienţe mai sînt necesare şi alte măsuri de protecţie. La încălzire, tubuşorul trebuie ţinut astfel încît să nu fie îndreptat în direcţia ochilor sau a persoanelor vecine, deoarece reacţia dintre sodiul metalic şi substanţa organică poate fi foarte violentă şi, în consecinţă, sodiul incandescent poate fi aruncat afară, dînd loc la accidente.

- In cazul unor polihalogenuri alifatice a nitroalcanilor, azidelor organice, diazoesterilor şi a sărurilor de diazoniu, reacţia cu sodiul decurge cu explozie. In asemenea cazuri se fac anumite modificări în executarea reacţiilor.

Identificarea azotului (proba Lassaigne)

Azotul, care în timpul dezagregării (calcinării) substanţei cu sodiu metalic a trecut în cianură de sodiu, se identifică sub formă de combinaţie complexă $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (albastru de Berlin), care rezultă din reacţia dintre cianura de sodiu, sulfatul de fer (II) şi clorura de fer (III) ce se adaugă în acest scop în soluţia alcalină obţinută după dezagregare.

Cianura de sodiu, reacţionînd cu sulfatul de fer (II) formează cianura de fer (II):

$$2NaCN + FeSO_4 = Na_2SO_4 + Fe(CN)_2$$

adică: $2(Na^+ + CN^-) + (Fe^{2+} + SO_4^{2-}) = (2Na^+ + SO_4^{2-}) + (Fe^{2+} + 2\,CN^-)$

care reacţionează cu cianura de sodiu, formînd hexacianoferat (II) de sodiu:

$$Fe(CN)_2 + 4\,NaCN = Na_4[Fe(CN)_6]$$

adică: $(Fe^{2+} + 2CN^-) + 4\,(Na^+ + CN^-) = (4\,Na^+ + [Fe(CN)_6]^{4-})$,

iar acesta, în prezenţa ionilor Fe^{3+}, formează albastrul de Berlin:

$$3\,Na_4[Fe(CN)_6] + 4\,FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,NaCl$$

adică: $3\,(4Na^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}) + 4\,(Fe^{3+} + 3\,Cl^-) = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,(Na^+ + Cl^-)$

Dacă în soluţie nu există un exces de ioni Fe^{3+}, se poate forma $NaFe[Fe(CN)_6]$, care dă soluţii coloidale. De aceea este absolut necesară prezenţa ionilor Fe^{3+} în exces.

Modul de lucru. Într-o eprubetă care conţine 3-5 ml soluţie alcalină filtrată, obţinută după dezagregare, se adaugă 2-3 picături dintr-o soluţie de $FeSO_4$ 10 % proaspăt preparată. Imediat se formează un precipitat de hidroxid de fer (II) datorită reacţiei cu hidroxidul de sodiu din soluţie, rezultat din interacţiunea excesului de sodiu (folosit la dezagregare) cu apa.

$$2\,NaOH + FeSO_4 = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2$$

Dacă soluţia de cercetat nu este alcalină acest precipitat nu apare, ceea ce înseamnă că sodiul nu a fost în cantitate suficientă şi, în consecinţă, dezagregarea trebuie repetată, folosind o cantitate mai mare de sodiu. Proba nu este absolut generală:

azotul legat de un alt atom sau cel conţinut într-un ciclu nu reacţionează în acest fel.

Se adaugă 2-3 picături de soluţie $FeCl_3$ 10 %, se fierbe un minut şi apoi se acidulează cu acid clorhidric diluat, până la reacţie slab acidă (pentru dizolvarea hidroxidului de fer). Dacă substanţa are mult azot în moleculă, apare imediat un precipitat albastru-verzui, floconos, de $Fe_4^{III}\left[Fe^{II}(CN)_6\right]_3$ (albastru de Berlin). Dacă însă substanţa are puţin azot, apare numai o coloraţie verde - albăstruie a soluţiei din care, abia după 1/2-2 ore, se depune pe fundul eprubetei o cantitate mică de precipitat albastru. Dacă se aduce o picătură din soluţie pe o hîrtie de filtru, se poate observa precipitatul ce se adună pe marginea conturului petei. In lipsa azotului, soluţia rămîne colorată în galben.

Observaţie. In cazul substanţelor care conţin în moleculă azot şi sulf, reacţia cu clorura de Fe (III) poate fi încercată direct cu soluţia iniţială acidulată; în acest caz se formează sulfocianura de fer (III), $Fe(SCN)_3$, de culoare roşie închisă.

Dacă substanţa de analizat conţine şi sulf, identificarea azotului poate fi îngreunată uneori. In acest caz, dezagregarea trebuie repetată, folosind o cantitate dublă de sodiu, iar pentru proba de azot o cantitate mai mare de sulfat de Fe(II).

Identificarea sulfului

Sulful se poate identifica cu ajutorul pentacianonitrozilferatului (III) disodic (nitroprusiatului de sodiu) sub forma unui complex colorat, sub formă de sulfură de plumb neagră cu ajutorul acetatului de plumb, etc.

Modul de lucru.

a) Reacţia cu pentacianonitrozil ferat (III) disodic (nitroprusiat de sodiu). Intr-o eprubetă care conţine 0,5 ml din soluţia alcalină filtrată, obţinută după dezagregare, se adaugă câteva picături dintr-o soluţie apoasă proaspăt preparată de pentacianonitrozil ferat (III) disodic $Na_2[Fe(CN)_5NO].2\,H_2O$. Dacă substanţa conţine sulf, în prezenţa ionilor S^{2-} (din Na_2S care s-a format la calcinarea substanţei cu sodiu metalic), apare o coloraţie violetă, care dispare cu timpul. Coloraţia se datoreşte formării complexului $Na_4[Fe(CN)_5NO.S]$:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2S = Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

adică:

$$(2Na^+ + [Fe(CN)_5NO]^{2-}) + (2Na^+ + S^{2-}) = (4Na^+ + [Fe(CN)_5.NOS]^{4-})$$

Dacă proba este bogată în sulf, coloraţia violetă devine roşie.

Observaţie. Deşi pentru această reacţie este necesar ca mediul să fie alcalin şi nu acid, totuşi trebuie de avut în vedere faptul că un exces de alcalinitate împiedică apariţia coloraţiei violete.

b) Reacţia cu acetat de plumb. 1-2 ml din soluţia filtrată obţinută după dezagregare, se acidulează cu acid acetic şi apoi se adaugă câteva picături dintr-o soluţie de acetat de plumb. In cazul prezenţei ionilor S^{2-} apare un precipitat negru, insolubil, de sulfură de plumb:

$$Na_2S + Pb(CH_3\text{-}COO)_2 = PbS + 2CH_3\text{-}COONa$$

adică:

$$(2Na^+ + S^{2-}) + (Pb^{2+} + 2CH_3COO^-) = PbS + 2(Na^+ + CH_3COO^-)$$

Observatii

- Dacă apare un precipitat alb de $Pb(OH)_2$ înseamnă că soluţia nu este acidă; prin acidulare precipitatul dispare imediat.

- In cazul substanţelor volatile nu se obţin rezultate pozitive pentru sulf, datorită faptului că la dezagregare nu se poate forma sulfura de sodiu care să reacţioneze ulterior cu reactivii menţionaţi.

Identificarea sulfului ionizabil

Dacă se constată că substanţa de analizat conţine sulf (reacţia cu nitroprusiat de sodiu şi acetat de plumb este pozitivă), este necesar să se determine natura legăturii sulfului în moleculă. Dacă sulful este constituentul unui radical ionizabil, acesta va da reacţiile ionului respectiv. De exemplu, ionul SO_4^{2-} din sulfatul unei amine se identifică uşor pe baza reacţiei caracteristice, cu o soluţie de $BaCl_2$:

$$\left(2\left[R - NH_3\right]^{+} + SO_4^{2-}\right) + BaCl_2 = BaSO_4 + \left(2\left[R - NH_3\right]^{+} + 2Cl^{-}\right)$$

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă în apă distilată o cantitate mică din substanţa (iniţială) de analizat; la nevoie se filtrează, iar soluţia limpede se tratează cu o soluţie de clorură de bariu. Formarea unui precipitat alb, insolubil de $BaSO_4$, indică prezenţa sulfului ionizabil.

Identificarea halogenilor (clorului, bromului şi iodului)

In funcţie de prezenţa sau absenţa azotului şi sulfului în molecula substanţei organice, încercările pentru identificarea halogenilor în soluţia obţinută după dezagregare, se fac în mod diferit.

Reacţia cu azotat de argint

a) Dacă substanţa nu conţine azot sau sulf în moleculă, conform unei metode intrate de mult în uzul laboratoarelor, o cantitate mică (cîteva picături - 1 ml) din soluţia filtrată obţinută după dezagregare, se acidulează cu acid azotic concentrat, apoi se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de azotat de argint. Apariţia unui precipitat alb sau galben brînzos de halogenură de argint, indică prezenţa halogenului în moleculă:

$$NaX + AgNO_3 = AgX + NaNO_3, \text{ în care } X = \text{halogen}$$

adică:

$$(Na^+ + X^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgX + (Na^+ + NO_3^-)$$

b) Dacă substanţa conţine azot sau sulf în moleculă, metoda indicată mai sus nu se poate aplica, deoarece în condiţiile respective $AgNO_3$ reacţionează atît cu NaCN cît şi cu Na_2S ce se formează prin dezagregarea substanţei cu sodiu metalic, rezultînd în primul caz un precipitat alb de cianură de argint, care ar induce în eroare, iar în cel de al doilea caz un precipitat negru de sulfură de argint care ar împiedeca să se observe formarea halogenurii de argint:

$$NaCN + AgNO_3 = AgCN + NaNO_3$$

$$Na_2S + 2AgNO_3 = Ag_2S + 2\ NaNO_3$$

De aceea, soluţia filtrată obţinută după dezagregare, se acidulează cu H_2SO_4 şi se fierbe pentru a îndepărta ionii CN^- şi S^{2-} sub formă de acid cianhidric şi respectiv sub formă de hidrogen sulfurat, ambele substanţe fiind volatile. Au loc reacţiile:

$$2\ NaCN + H_2SO_4 = 2\ HCN + Na_2SO_4$$

$$Na_2S + H_2SO_4 = H_2S + Na_2SO_4$$

Trebuie evitată folosirea unui exces de acid sulfuric, iar după îndepărtarea acidului cianhidric şi a hidrogenului sulfurat soluţia de cercetat trebuie diluată, deoarece dintr-o soluţie concentrată precipită nu numai halogenura de argint dar şi sulfatul de argint, care rezultă din interacţiunea azotatului de argint cu acidul sulfuric şi care este destul de greu solubil:

$$H_2SO_4 + 2\ AgNO_3 = Ag_2SO_4 + 2\ HNO_3$$

Modul de lucru. Soluţia destinată identificării halogenilor se acidulează cu acid sulfuric şi se fierbe bine cîteva minute. Se diluează cu puţină apă distilată, se adaugă cîteva picături de acid azotic concentrat şi apoi puţin azotat de argint. Apariţia unui precipitat brînzos, caracteristic, de halogenură de argint, indică prezenţa halogenului în substanţa de analizat.

Conform unei alte metode, pentru identificarea halogenilor clor, brom şi iod, în cazul substanţelor ce nu conţin azot sau sulf în moleculă, soluţia alcalină filtrată, obţinută după dezagregare (cîteva picături - 1 ml), se acidulează cu acid azotic diluat. In soluţia acidulată cu HNO_3 diluat, se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de $AgNO_3$ 10 %. Apariţia unui precipitat alb, brînzos, indică prezenţa clorului în molecula substanţei de analizat, iar dacă precipitatul este galben, pot fi împreună bromul, iodul şi clorul.

Dacă substanţa de analizat conţine azot sau sulf, soluţia acidulată cu HNO_3 diluat, se fierbe 2-3 minute. Acidul cianhidric HCN ce se formează se elimină fiind volatil, iar hidrogenul sulfurat H_2S, se oxidează la H_2SO_4. In soluţia fier-

binte se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de $AgNO_3$ 1 % . Precipită halogenurile, în timp ce Ag_2SO_4 este relativ solubil în apă fierbinte.

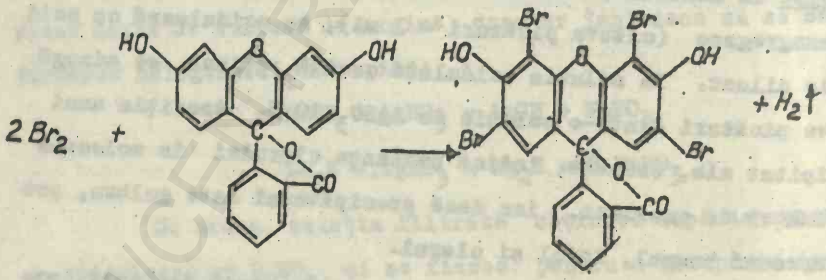
Stabilirea naturii halogenului

Identificarea bromului. Dacă substanţa de analizat conţine brom, soluţia obţinută după dezagregare se acidulează cu acid acetic, se adaugă puţin dioxid de plumb şi se fierbe. Vaporii de brom ce se degajă din reacţie, trecuţi peste o hîrtie de filtru îmbibată cu o soluţie preparată din 0,44 g hidroxid de sodiu şi 0,2 g fluoresceină în 1000 ml apă aşezată la gura eprubetei, o colorează în roz sau roşu, datorită formării sării disodice a eozinei. Au loc reacţiile:

$$2\ NaBr + PbO_2 + 4\ CH_3COOH = Br_2 + 2\ CH_3COOK + Pb(CH_3COO)_2$$

adică:

$$2\ (Na^+ + Br^-) + PbO_2 + 4\ CH_3COOH = Br_2 + (Pb^{2+} + 2\ CH_3COO^-) + 2\ (Na^+ + CH_3COO^-) + 2\ H_2O$$



Identificarea clorului. Pentru identificarea clorului, soluţia obţinută după dezagregare, se acidulează cu acid acetic, se adaugă puţin dioxid de plumb şi se fierbe pînă la eliminarea

completă a bromului. Apoi, se adaugă cîteva picături de acid sulfuric şi se fierbe din nou. Vaporii ce se degajă conţin clor (rezultat din reacţie), care colorează în roşu hîrtia de filtru imbibată cu o soluţie de 0,44 g NaOH, 0,2 g fluoresceină şi 0,26 g bromură de potasiu, în 1000 ml apă (care acoperă gura eprubetei), prin substituirea bromului şi formarea eozinei.

Identificarea iodului. Soluţia obţinută după dezagregare, se acidulează cu acid acetic şi se adaugă puţin dioxid de plumb. Iodul, pus în libertate la temperatura ordinară, se extrage cu sulfură de carbon care se colorează în violet.

Identificarea halogenilor cu ajutorul oxidului de calciu.

Această metodă constă în calcinarea substanţei organice cu oxid de calciu chimic pur (în care s-a verificat în prealabil absenţa urmelor de halogeni), cînd se formează halogenura de calciu, CaX_2, care se identifică uşor cu azotat de argint. Metoda are avantajul că poate fi utilizată chiar dacă substanţa mai conţine în moleculă azot şi sulf, deoarece prin calcinare cu oxid de calciu se formează numai halogenura de calciu şi nu mai este necesară fierberea cu H_2SO_4, ca în cazul calcinării cu sodiu metalic.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă mică sau într-un tubuşor de calcinare (fig. 105 a), conţinînd o cantitate mică de substanţă de analizat, se adaugă un exces de oxid de calciu chimic pur şi se încălzeşte pînă la roşu. Apoi eprubeta (tubuşorul) fierbinte se introduce într-un pahar cu puţină apă distilată rece, în care se sparge. Lichidul se filtrează, se acidulează cu acid azotic şi apoi se tratează cu soluţie de azotat de ar-

ent. Apariţia precipitatului de halogenură de argint indică prezenţa halogenului în molecula substanţei de analizat.

Identificarea halogenilor ionizabili

Dacă reacţia pentru halogeni este pozitivă, se cercetează şi natura legăturii acestora în molecula substanţei organice. Astfel, dacă halogenul din substanţa organică este ionizabil (de exemplu în clorhidraţii, sau iodhidraţii aminelor etc.), prin tratarea soluţiei substanţei respective cu azotat de argint se formează precipitatul caracteristic de halogenură de argint:

$$\left[R - NH_3\right]^+Cl^- + AgNO_3 = AgCl + \left[R - NH_3\right]^+ NO_3^-$$

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică de substanţă de analizat, se adaugă apă pînă se dizolvă (eventual se încălzeşte), apoi se acidulează cu acid azotic diluat şi se picură soluţie de azotat de argint. Apariţia unui precipitat brînzos de halogenură de argint indică prezenţa în moleculă a halogenului ionizabil.

Proba Beilstein pentru identificarea halogenilor.

Proba Beilstein, denumită astfel după numele descoperitorului, constă în încălzirea (calcinarea) substanţei de analizat pe o sîrmă de cupru în flacăra oxidantă a unui bec de gaz şi se bazează pe formarea halogenurilor volatile de cupru, ce colorează flacăra în verde sau verde-albăstrui. Are loc reacţia:

$$CuO + X_2 = CuX_2 + 1/2\ O_2$$

Modul de lucru. O sîrmă de cupru, lăţită la un capăt în formă de spatulă, se încălzeşte în flacăra oxidantă a unui bec pînă se acoperă cu un strat negru de oxid şi nu mai colorează flacăra. Apoi se lasă să se răcească, iar după răcire

se pune pe capătul respectiv, oxidat, o cantitate mică din substanţa de analizat şi se încălzeşte cu atenţie, întîi la marginea flăcării pînă la aprinderea substanţei, apoi în flacăra incoloră a becului. Substanţa se topeşte, arde cu flacără luminoasă şi apoi, dacă conţine halogen, flacăra se colorează în verde sau verde-albăstrui.

Observaţii

- Pentru o nouă încercare, sîrma de cupru trebuie bine calcinată, pînă cînd nu mai colorează flacăra incoloră a becului.

- Intrucît există substanţe organice (compuşi din seria piridinei, chinoleinei, ureei etc.) care, deşi nu au halogen în moleculă, dau proba Beilstein pozitivă datorită formării unor compuşi de cupru volatili, pentru a nu greşi este necesar să se efectueze şi celelalte probe pentru identificarea halogenilor.

Identificarea fosforului

Metoda constă în oxidarea completă a substanţei organice, trecerea fosforului în fosfaţi, iar a acestora în acid fosforic şi apoi identificarea fosforului cu o soluţie de molibdat de diamoniu, conform reacţiei:

$$H_3PO_4 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 + 21\,HNO_3 \longrightarrow (NH_4)_3H_4\left[P(Mo_2O_7)_6\right] + 21\,NH_4NO_3 + 10\,H_2O$$

Materialul necesar. Substanţă organică conţinînd fosfor în moleculă, carbonat de disodiu, azotat de potasiu, acid azotic diluat (1:1), acid azotic concentrat, acid sulfuric concentrat, acid sulfuric 10 n, soluţie 5 % de molibdat de diamoniu $(NH_4)_2MoO_4$, apă distilată; capsulă de porţelan, pîlnie cu masă filtrantă, baie de apă, termometru, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o capsulă de porţelan (creuzet. pentru determinări micro), se face un amestec format din 0,1-0,2 g substanţă de cercetat fin pulverizată (pentru determinări micro ,2-5 mg) şi o cantitate de 5-6 ori mai mare din amestecul Na_2CO_3 + KNO_3 (1:1), preparat în prealabil. După o încălzire uşoară se dezagregă (se topeşte), iar după răcire, topitura se dizolvă în 50 ml (5 ml pentru determinări micro) HNO_3 diluat (1:1) fierbinte şi se filtrează printr-o pîlnie cu masă filtrantă. La filtrat se mai adaugă 10 ml (respectiv 2 ml) dintr-un amestec format din 3 ml H_2SO_4 concentrat, 50 ml HNO_3 concentrat şi 50 ml apă distilată. Se încălzeşte pe baia de apă la 80-90°C şi se adaugă 10 ml soluţie de molibdat (100 ml soluţie apoasă 5 % de molibdat de amoniu şi 100 ml H_2SO_4 10 n). In prezenţa fosforului precipită imediat fosfomolibdatul de amoniu galben. $(NH_4)_3H_4\,P(Mo_2O_7)_6$.

Dezagregarea cu amestec sulfonitric

Intr-un balon Kjeldahl se introduc 0,1-0,2 g din proba de analizat,5 ml H_2SO_4 concentrat şi 1 ml HNO_3 concentrat. Se încălzeşte pînă apar vapori albi de SO_3.Se răceşte şi se adaugă din nou HNO_3.Incălzirea şi adăugarea acidului azotic se repetă pînă cînd se obţine o soluţie limpede.Soluţia se trece într-un pahar,împreună cu apa distilată care s-a folosit pentru spălarea balonului Kjeldahl.Apoi se adaugă 10 ml amestec de acid sulfuric şi acid azotic (3 ml H_2SO_4 concentrat şi 100 ml HNO_3 diluat 1:1) şi se precipită cu soluţie de molibdat la 80-90°C.

Fosforul se mai poate identifica prin metoda colorimetrică (pg. 387).

II. ANALIZA FUNCTIONALĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ

Cele mai simple substanţe organice, respectiv cele mai simple combinaţii ale carbonului cu hidrogenul, hidrocarburile saturate, au o reactivitate mică. Prin introducerea unei duble legături sau a unui atom de oxigen, sulf, azot etc. sau a unei grupe de atomi, rezultă substanţe cu reactivitate specifică şi de obicei mărită, care au o funcţiune chimică. Grupa în care rezidă această funcţie este grupa funcţională. Prin grupă funcţională se înţelege fragmentul dintr-o moleculă care posedă un ansamblu de caractere chimice specifice pe care le imprimă tuturor combinaţiilor chimice care îl conţin. Substanţele care conţin în moleculă o grupă funcţională manifestă ceea ce se numeşte o funcţie chimică. De exemplu, grupa funcţională carboxil -COOH imprimă combinaţiilor care o conţin funcţiunea de acid organic.

Proprietăţile substanţelor organice depind de natura radicalului de hidrocarbură de care se leagă grupa funcţională, de natura grupelor funcţionale, de influenţa reciprocă dintre radical şi grupa funcţională, precum şi de influenţa reciprocă dintre grupele funcţionale, cînd acestea sînt diferite.

Din cauza acestor influenţe reciproce, determinarea funcţiunilor organice nu este totdeauna uşoară şi sigură. De aceea, pentru identificarea unei funcţiuni se încearcă iniţial reacţiile cele mai caracteristice şi apoi, după obţinerea primelor indicaţii pozitive, se încearcă toate reacţiile caracteristice acelei funcţiuni.

DUBLA LEGATURĂ >C = C<

Reacţii de identificare

Substanţele nesaturate conţinînd în moleculă una sau mai multe legături duble sînt foarte reactive, datorită tendinţei de desfacere a dublei legături. Compuşilor cu duble legături în moleculă le sînt caracteristice reacţiile de adiţie.

Dintre compuşii organici conţinînd în moleculă una sau mai multe duble legături carbon-carbon ca grupare funcţională sînt hidrocarburile alifatice nesaturate -alchenele-.

Hidrocaburile sînt combinaţii binare, gazoase, lichide sau solide, formate din carbon şi hidrogen. După tipul de legătură dintre atomii de carbon şi după natura şi forma catenei atomilor de carbon se deosebesc: a) hidrocarburi saturate aciclice (alcani) şi ciclice (cicloalcani, b) hidrocarburi nesaturate aciclice (alchene, alchine) şi ciclice (ciclene), c) hidrocarburi aromatice (arene).

Hidrocarburile sînt foarte răspîndite în natură: alcalinii, cicloalcanii şi hidrocarburile aromatice, se găsesc în petrol; alcanii se găsesc şi în gaze naturale, iar o serie de alcani superiori se găsesc în frunzele plantelor răşinoase: ceara de albine conţine aproximativ 10 % hidrocarburi, printre care heptacosan ($n\text{-}C_{27}H_{56}$). Alchenele şi cicloalchenele se produc în cantităţi mari în natură. De exemplu: cauciucul natural terebentina, uleiurile esenţiale şi unii pigmenţi ai plantelor frumos colorate; unii compuşi poliacetilenici se găsesc în plante şi ciuperci.

Proprietăţile chimice ale hidrocarburilor sînt influenţate în primul rînd de natura catenei şi a legăturilor dintre atomii de carbon din moleculă. De exemplu, în hidrocarburile

saturate aciclice, legăturile covalente între atomii de carbon (legături C-C) şi între atomii de carbon şi atomii de hidrogen (C-H), sînt aşa numite legături σ , realizate de atomii de carcarbon cu hibridizare sp^3 (tetragonală). Legătura σ este o legătură stabilă care, posedînd o energie de legătură relativ mare, se desface greu, este greu polarizabilă şi în consecinţă hidrocarburile saturate aciclice sînt foarte puţin reactive. Din acest motiv recunoaşterea lor se face pe bază de solubitate şi de constante fizice.

Hidrocarburile nesaturate cu legături duble C=C în moleculă sînt foarte reactive şi, spre deosebire de alcani care dau numai reacţii de substituţie, pot da cu uşurinţă reacţii de adiţie şi numai în anumite cazuri dau reacţii de substituţie. După teoria mecanic-cauntică, atomii de carbon ce compun o dublă legătură >C=C< prezintă hibridizare sp^2 (trigonală). Dubla legătură >C=C< este formată dintr-o legătură σ şi o legătură π . Legătura π este mai uşor polarizabilă decît legătura σ , mai puţin stabilă şi se poate desface mai uşor, imprimînd din această cauză moleculei respective o mare reactivitate chimică.

I . ţii de adiţie la dubla legătură >C=C<

Reacţiile de adiţie la dubla legătură >C=C< se datoresc perechii de electroni din orbitalii π care sînt slab reţinuţi de nucleele atomilor de carbon şi fac legătura π mai polarizabilă decît legătura σ . Legătura dublă >C=C< este atacată de reactanţii electrofili (halogeni, acizi tari, ozon) şi este insensibilă la acţiunea reactanţilor nucleofili.

In dizolvanţi polari, adiţia la dubla legătură >C=C< are loc în general după un mecanism ionic, iar în dizolvanţi nepolari şi mai ales în prezenţa luminii, sau a unor radicali, adiţia poate avea loc după un mecanism radicalic.

In scopuri analitice, pentru identificarea dublei legături >C=C< se foloseşte reacţia de adiţie a bromului şi reacţia de oxidare cu permanganat de potasiu. Deoarece asemenea reacţii sînt specifice nu numai hidrocarburilor nesaturate ci şi tuturor substanţelor care conţin cele mai diferite grupe funcţionale grefate pe un schelet hidrocarbonat nesaturat, la efectuarea experienţelor care urmează, se vor folosi şi alte substanţe organice cu duble legături în moleculă.

Adiţia bromului la dubla legătură >C=C<

In general, halogenii se adiţionează uşor la dubla legătură >C=C< ; uşurinţa cu care are loc reacţia de adiţie scade în ordinea: clor, brom, iod.

Intrucît bromul este puternic colorat şi se adiţionează destul de repede, iar procesul este uşor de urmărit, reacţia de adiţie a bromului serveşte în scopuri analitice fie calitativ, pentru identificarea dublei legături prin decolorarea soluţiei de brom, fie cantitativ, pentru titrarea ei cu soluţie de brom.

Prin adiţia bromului la dubla legătură >C=C< rezultă compuşi dibromuraţi saturaţi. De exemplu, din etenă rezultă dibrometan:

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2 - CH_2Br$$

Materialul necesar. Hidrocarbură nesaturată lichidă cu dublă legătură în moleculă, sau amestec de hidrocarburi nesaturate lichide; hidrocarbură saturată lichidă sau amestec de hidro-

carburi saturate; ulei de terebentină, acid fumaric sau altă substanţă cu dublă legătură; un solvent potrivit care în condiţiile experienţei nu reacţionează cu bromul (tetraclorura de carbon CCl_4, cloroform $CHCl_3$, sulfura de carbon CS_2, acid acetic glacial CH_3COOH); apă de brom foarte diluată; eprubete.

Modul de lucru.

1. In două eprubete perfect uscate se toarnă separat cîte 1 ml de hidrocarbură nesaturată sau amestec de hidrocarburi nesaturate cu dublă legătură în moleculă, respectiv 1 ml hidrocarbură saturată sau amestec de hidrocarburi saturate. In fiecare eprubetă se adaugă cu picătura, sub agitare uşoară, cîte 1 ml de soluţie 3 % brom în tetraclorură de carbon şi se observă comportarea hidrocarburilor respective. Dacă la temperatura obişnuită culoarea galbenă nu dispare, eprubetele se încălzesc puţin la flacăra unui bec de gaz. Se observă dispariţia culorii galbene în cazul hidrocarburilor nesaturate datorită adiţiei bromului la dubla legătură >C=C< şi nici o schimbare în cazul hidrocarburilor saturate care, în aceste condiţii, nu reacţionează cu bromul.

2. Intr-o eprubetă se introduce o mică cantitate de substanţă organică cu dublă legătură (de exemplu 0,1 g ulei de terebentină sau acid fumaric (HOOC-CH = CH-COOH etc.) şi se adaugă 2 ml dintr-un solvent potrivit care nu reacţionează cu bromul în condiţiile experienţei (CCl_4, $CHCl_3$, CS_2, CH_3COOH glacial etc.); se agită conţinutul eprubetei pentru a dizolva substanţa şi apoi se adaugă cu picătura, sub agitare, soluţie de brom 5 % în acelaşi dizolvant. Se observă dispariţia culorii galbene a soluţiei de brom, fapt care indică prezenţa dublei legături.

Observaţii.

1. In cazul substanţelor solubile în apă se poate folosi

apa de brom.

2. La precizarea existenţei dublei legături în molecula unei substanţe organice trebuie să se ţină seama de următoarele:

- soluţia în care are loc reacţia nu trebuie să fie alcalină, deoarece în soluţiile alcaline bromul trece în bromură şi hipobromit şi în consecinţă reacţia nu este concludentă;

- unele substanţe ca aminele, fenolii, alcoolii secundari şi terţiari, aldehidele şi cetonele chiar şi cele saturate, decolorează apa de brom;

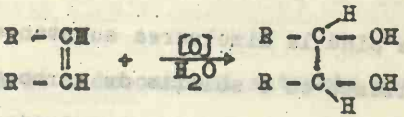
- unii acizi nesaturaţi (acidul maleic, fumaric) adiţionează încet bromul, iar multe substanţe care conţin halogeni la carbonul legat prin dublă legătură (tricloretena, tetracloretena) nu reacţionează cu bromul;

- în unele cazuri bromul, în soluţie apoasă, este nu numai un agent de bromurare dar şi un oxidant puternic şi de aceea interpretarea cauzelor dispariţiei culorii în amestecul de reacţie prezintă dificultăţi.

Reacţia de oxidare menajată cu soluţie alcalină sau neutră de permanganat de potasiu (reacţia Wagner-Baeyer)

Reacţia Wagner-Baeyer permite recunoaşterea calitativă a dublei legături >C=C< cu ajutorul reactivului Baeyer, care este o soluţie alcalină de permanganat de potasiu $KMnO_4$, cu rol de oxidant al dublei legături. In prezenţa dublei legături >C=C<, soluţia de $KMnO_4$ se decolorează.

In cazul alchenelor, sub acţiunea permanganatului de potasiu în soluţie apoasă alcalină sau neutră, la rece (la temperatura obişnuită), rezultă 1,2 dioli (glicoli). Schematic, reacţia se poate reprezenta astfel:



Materialul necesar. Hidrocarbură nesaturată lichidă sau amestec de hidrocarburi cu dublă legătură în moleculă; hidrocarbură saturată lichidă sau amestec de hidrocarburi saturate; un compus cu dublă legătură în moleculă; apă distilată sau alt dizolvant potrivit (alcool etilic, acid acetic, acetonă, hexan, benzen, toluen etc.), soluţie de carbonat de disodiu 5%, soluţie de permanganat de potasiu 2-5 %; eprubete.

Modul de lucru

1. In două eprubete se toarnă separat cîte 1 ml hidrocarbură saturată lichidă sau amestec de hidrocarburi saturate, respectiv hidrocarbură nesaturată sau amestec de hidrocarburi nesaturate; se adaugă în fiecare eprubetă cîte 1 ml dintr-o soluţie de carbonat de disodiu 5% şi apoi se introduce picătură cu picătură, sub agitare puternică, soluţie de permanganat de potasiu 0,5 % pînă nu se mai schimbă aspectul amestecului din eprubeta cu hidrocarburi nesaturate, în care iniţial are loc dispariţia culorii roz a soluţiei de permanganat şi apariţia unui precipitat floconos de dioxid de mangan.

In cazul hidrocarburilor saturate nu are loc decolorarea soluţiei de permanganat de potasiu şi nici formarea precipitatului brun.

2. Se introduce într-o eprubetă 0,1 g substanţă cu dublă legătură în moleculă, se adaugă 2 ml apă distilată sau 2 ml dintr-un alt dizolvant potrivit şi indiferent faţă de $KMnO_4$ (acetonă sau benzen, piridină, acid acetic sau alcool etilic etc.),

se agită eprubeta pînă la dizolvarea substanţei şi apoi, sub agitare, se alcalinizează cu o soluţie de carbonat de disodiu 5%, după care se introduce cu picătura o soluţie 2 % de permanganat de potasiu. Se observă dispariţia coloraţiei violete a permanganatului şi apariţia unui precipitat brun de dioxid de mangan, MnO_2.

Observaţie. La precizarea existenţei dublei legături >C=C< în molecula unei substanţe necunoscute, trebuie să se ţină seama de faptul că multe substanţe organice, care suferă oxidări în prezenţa permanganatului de potasiu, decolorează soluţia de permanganat, iar pe de altă parte există şi substanţe cu duble legături care nu dau această reacţie, datorită împiedicării sterice.

Pregătirea amestecului de hidrocarburi lichide saturate pentru experienţe.

Materialul necesar. Petrol lampat, acid sulfuric concentrat, soluţie alcalină de permanganat de potasiu, apă distilată clorură de calciu anhidră; pîlnie de separare de mărime potrivită, flacon Erlenmayer de mărime potrivită, pahar Berzelius, stativ cu inel.

Modul de lucru. Intr-o pîlnie de separare de mărime potrivită se agită timp de 5-10 minute un amestec format din 1 volum acid sulfuric concentrat şi 10 volume petrol lampat. La început se agită mai încet pentru a evita încălzirea amestecului, apoi se agită mai tare. Se introduce pîlnia de separare în inelul stativului şi se lasă amestecul să se separe în două straturi, după care se îndepărtează stratul acid, lăsîndu-l să curgă într-un pahar Berzelius. Această operaţie se repetă încă de 2-3 ori, folosind cantităţi noi de acid sulfuric. Apoi se agită petrolul lampat cu o soluţie alcalină de permanganat de potasiu şi la

urmă cu apă. Amestecul de hidrocarburi saturate astfel purificat se introduce într-un flacon Erlenmeyer sau într-o sticlă şi se usucă cu granule de clorură de calciu anhidră, după care, poate fi folosit pentru experienţe.

Drept amestec de hidrocarburi nesaturate. pentru experienţe, se poate folosi benzina de cracare, care le conţine în cantităţi însemnate.

IDENTIFICAREA HIDROCARBURILOR AROMATICE

Deşi formula moleculară a hidrocarburilor aromatice este săracă în hidrogen (benzen C_6H_6, naftalina C_8H_{10} etc.) sugerînd ideea unui caracter nesaturat, totuşi ele se caracterizează prin uşurinţa cu care dau compuşi de substituţie. De exemplu, comportarea chimică a benzenului, cea mai simplă hidrocarbură aromatică, este mai degrabă a unui compus saturat. Benzenul nu participă decît la unele reacţii de adiţie, este stabil faţă de oxidanţi ca apa de brom şi soluţia alcalină de permenganat de potasiu (reactivi specifici ai dublei legături), nu reacţionează cu acizii clorhidric şi bromhidric iar cu halogenii, cu acizii sulfuric şi azotic, în loc să dea reacţii de adiţie, dă uşor şi cu randamente mari reacţii de substituţie.

Formarea nitroderivaţilor

Modul de lucru. Într-o eprubetă conţinînd 0,5 g hidrocarbură aromatică se introduce cu mare precauţie 5 ml acid azotic fumans şi apoi se încălzeşte cu atenţie cîteva minute. Se toarnă apoi conţinutul eprubetei în 20 ml apă rece, cînd nitroderivaţii rezultaţi din reacţie se separă.

De exemplu, în cazul benzenului rezultă nitrobenzen, lichid de culoare gălbuie, cu miros puternic de migdale amare;

$$C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5 - NO_2 + H_2O$$

Identificarea hidrocarburilor aromatice prin formarea picraţilor

Hidrocarburile aromatice, în special cele polinucleare, formează cu uşurinţă picraţi cristalini (combinaţii moleculare) care, avînd puncte de topire caracteristice, pot servi la identificarea hidrocarburilor respective.

In general, picraţii sînt labili, putînd fi uşor descompuşi în componenţi, în prezenţa alcaliilor.

Materialul necesar. Hidrocarburi aromatice (naftalină, antracen), acid acetic glacial, acid picric, acetonă, alcool etilic, soluţie concentrată de amoniac, apă distilată; eprubete, pahare Berzelius, dispozitiv pentru filtrare, hîrtie de filtru, termometru, bec de gaz, pirostie, sită metalică cu azbest, dispozitiv pentru determinarea punctului de topire.

Formarea şi descompunerea picratului naftalinei

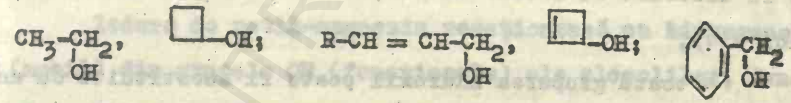
Modul de lucru. Se prepară o soluţie concentrată de naftalină, în acetonă la cald. Din această soluţie se toarnă într-o eprubetă 0,5 ml, se adaugă 1,5 ml soluţie saturată la 40°C de acid picric în acetonă, iar amestecul astfel format se fierbe 1-2 minute. Prin răcire se separă picratul naftalinei sub formă de ace galbene, cu p.t. 149°.

Se filtrează, picratul naftalinei se spală pe filtru cu cîteva picături de alcool, apoi se introduce într-o eprubetă, se adaugă 3-5 ml apă distilată şi 1 ml dintr-o soluţie concentrată de amoniac. Amestecul se încălzeşte în apă fierbinte (50-60°) sub agitare continuă, observînd dispariţia cristalelor aciculare galbene de picrat şi apariţia naftalinei, care se recunoaşte uşor după mirosul caracteristic, în timp ce lichidul devine galben, datorită picratului de amoniu care s-a format. După 5-10 minute se filtrează amestecul la trompă, printr-un filtru umectat cu apă distilată. Naftalina rămasă pe filtru se spală cu apă care conţine amoniac, obţinîndu-se aproape pură.

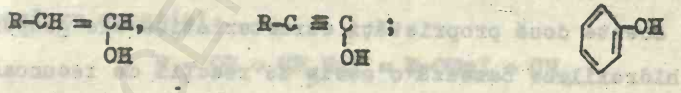
FUNCTIUNEA HIDROXIL. COMPUSI HIDROXILICI (ALCOOLI, FENOLI, ENOLI)

Consideraţii generale. Compuşii organici hidroxilici pot fi consideraţi derivaţi din hidrocarburi, prin înlocuirea unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu grupe hidroxil, -OH. După numărul grupelor hidroxil din moleculă, se deosebesc compuşi monohidroxilici şi polihidroxilici (dioli, trioli, tetroli etc., iar după natura scheletului (radicalului) hidrocarbonat de care este legată gruparea OH, compuşii hidroxilici se clasifică în alcooli, enoli şi fenoli. Formula generală a unui compus monohidroxilic este R-OH, în care R reprezintă radicalul de hidrocarbură.

In alcooli, hidroxilul este legat de un atom de carbon saturat (cu hibridizare sp^3) respectiv fie de radicalul unei hidrocarburi saturate aciclice sau ciclice (alcooli saturaţi aciclici şi ciclici), fie de radicalul unei hidrocarburi nesaturate aciclice sau ciclice (alcooli nesaturaţi aciclici sau ciclici), fie de catena laterală a unei hidrocarburi aromatice (alcooli aromatici). Exemple:

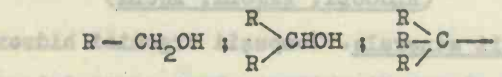


alcooli saturaţi — alcooli nesaturaţi — alcool aromatic

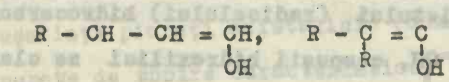


enoli — fenol

După natura atomului de carbon de care se leagă hidroxilul, se deosebesc alcooli primari, secundari şi terţiari:



In enoli, substanţe mai puţin frecvente, hidroxidul este legat de un atom de carbon nesaturat implicat într-o dublă sau triplă legătură (la un atom de carbon cu hibridizare sp^2), respectiv de un atom de carbon cu hibridizare sp):



La fenoli, hidroxilul este legat de unul din atomii de carbon ai nucleului aromatic de exemplu:

Reacţii pentru identificarea grupelor OH alcoolice şi fenolice.

Compuşii hidroxilici prezintă două comportări caracteristice din punct de vedere chimic:

- atomul de hidrogen funcţional poate fi înlocuit cu un reactant electrofil, datorită polarităţii legăturii O-H, care permite scindarea hidrogenului ca proton (hidrogenul funcţional poate fi înlocuit cu metale active, cu radicali alchilici sau arilici etc);

- toată gruparea hidroxil poate fi substituită cu un reactant nucleofil, datorită polarităţii legăturii C-O.

Pe aceste două proprietăţi caracteristice ale grupei funcţionale hidroxil se bazează o serie de reacţii de recunoaştere şi de identificare a compuşilor hidroxilici.

Reactivitatea grupei funcţionale -OH este influenţată de natura scheletului (radicalului) hidrocarbonat de care este legată, de poziţia pe care o ocupă, precum şi de existenţa în moleculă a altor grupe funcţionale.

Reactii de înlocuire ale hidrogenului activ (mobil) din grupa hidroxil

Identificarea hidrogenului activ (mobil)

Pentru identificarea şi dozarea hidrogenului activ (mobil), respectiv a hidrogenului funcţional (hidroxilic) din moleculele alcoolilor, fenolilor şi enolilor, precum şi a hidrogenului activ din moleculele altor substanţe organice (tioalcooli, acizi carboxilici, acizi sulfonici, amine primare şi secundare, oxime, hidrogenul din grupe metilen active etc., deci nu numai hidrogenul hidroxilic), se utilizează în deosebi iodura de metil-magneziu CH_3MgI (reacţia Ciugaev, respectiv metoda de dozare Zerevetinov), precum şi hidrura de litiu-aluminiu $LiAlH_3$.

In cazul alcoolilor, enolilor şi fenolilor, precum şi a altor substanţe organice, pentru identificarea hidrogenului activ (mobil) se mai utilizează metalele alcaline, în special sodiul şi potasiul, precum şi amidura de sodiu $Na-NH_2$.

Reactia cu iodura de metil-magneziu (reactia Ciugaev)

Iodura de metil-magneziu reacţionează cu hidrogenul activ (mobil) din grupele OH (funcţionale) ale alcoolilor, fenolilor şi enolilor, cu degajare puternică de metan, care se formează conform ecuaţiei:

$$R - OH + CH_3MgI = R-OMgI + CH_4$$

Materialul necesar. Strujitură de magneziu, eter anhidru (preferabil eter amilic deoarece este mai puţin volatil), iodură de metil, iod, alcool, enol, fenol (anhidri), probă de analizat anhidră (bine uscată); eprubete, bec de gaz.

Dacă substanţa cu care se experimentează nu este lichidă, este necesar un dizolvant fără hidrogen activ în moleculă (benzen, toluen, xilen etc.) perfect anhidru.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă uscată se introduce puţină strujitură de magneziu, se adaugă cîţiva mililitri de eter perfect anhidru, un cristal mic de iod şi apoi se agită. Peste puţin timp începe reacţia. din care rezultă iodura de metil-magneziu ($ICH_3 + Mg \longrightarrow CH_3MgI$). La nevoie, pentru a favoriza începutul reacţiei se poate încălzi, însă foarte uşor, deoarece iodura de metil-magneziu este foarte volatilă.

După încetarea (terminarea) reacţiei eprubeta se răceşte la robinet, avînd grijă să nu pătrundă în interior stropi de apă şi apoi se introduc în eprubetă cîteva picături dintr-un alcool anhidru, sau cîteva picături din soluţia unui alcool anhidru (în benzen, toluen, sau xilen, perfect anhidri), dacă acesta nu este lichid. Are loc o reacţie foarte violentă, cu degajare de metan.

In mod identic se execută experienţa cu un fenol, enol, precum şi cu proba de analizat.

Inlocuirea atomului de hidrogen funcţional cu metale.

Alcoolii, fenolii şi enolii reacţionează cu metale active, în special cu sodiul şi potasiul, cu eliminare de hidrogen uşor identificabil şi cu formare de alcoxizi (alcoolaţi), fenoxizi, (fenolaţi)respectiv enolaţi. Alcoxizii metalelor alcaline sînt substanţe cu caracter ionic:

$$R - OH + Me \longrightarrow R - O^- Me^+ + 1/2\ H_2$$

Inlocuirea hidrogenului hidroxilic cu sodiu. Formarea şi hidroliza unui alcoxid.

Intrucît hidrogenul funcţional (hidroxilic) din alcooli

şi fenoli poate fi uşor înlocuit cu metale alcaline şi identificat ca atare, reacţia cu metalele alcaline se foloseşte de asemenea pentru identificarea hidrogenului hidroxilic.

Alcoolii sînt neutri faţă de indicatori şi faţă de alte mijloace obişnuite de a determina aciditatea, însă reacţia cu metalele denotă totuşi o aciditate foarte slabă.

Reacţia cu sodiul este puternic exotermă şi de aceea trebuie să se lucreze cu multă precauţie. Se formează alcoxidul de sodiu respectiv:

$$R - O - H + Na \longrightarrow R - O^{-} Na^{+} + 1/2\ H_2$$

In soluţie apoasă alcoxidul hidrolizează, cu regenerarea alcoolului iniţial:

$$RONa + HOH \longrightarrow ROH + NaOH$$

echilibrul este puternic deplasat spre dreapta.

Materialul necesar. Alcool etilic (sau alt alcool) anhidru, sodiu metalic, apă distilată, soluţie de fenolftaleină; hîrtie de filtru, cuţitaş pentru curăţirea sodiului metalic de oxid; fenol, naftol, benzen, toluen sau xilen anhidri; eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă uscată se introduc circa 4 ml de alcool anhidru (absolut) şi o bucăţică mică de sodiu metalic, proaspăt tăiată, curăţită de oxid şi uscată cu hîrtie de filtru. Reacţia este puternic exotermă şi se observă degajarea bulelor de hidrogen, în timp ce metalul se consumă treptat în reacţie. In timpul reacţiei eprubeta se scutură din cînd în cînd, pentru ca sodiul să nu se lipească de peretele eprubetei, care se poate sparge.

Pentru a împiedica evaporarea alcoolului sau a solventului în timpul reacţiei e[illegible]rme, eprubeta se răceşte puţin la

interior cu apă de la robinet. Cînd degajarea de gaz devine lipsită, se pune în evidenţă hidrogenul care se degajă, apropiind cu grijă gura eprubetei de o flacără. Se produce o mică explozie datorită aprinderii amestecului de aer şi hidrogen.

După terminarea reacţiei, soluţia concentrată de alcoxid se recoltă la robinet.

Alcoxidul, fiind greu solubil în alcool anhidru, la răcire precipitată. Cu ajutorul unei sîrme îndoite se scoate bucăţica de sodiu rămasă (neintrată în reacţie, fiind în exces), apoi se adaugă în eprubetă cîţiva (5-6) ml apă distilată, în care alcoxidul se dizolvă. Se pune în evidenţă alcalinitatea soluţiei (datorită hidrolizei alcoxidului) cu ajutorul fenolftaleinei.

Reacţia cu fenoli se execută în acelaş mod.

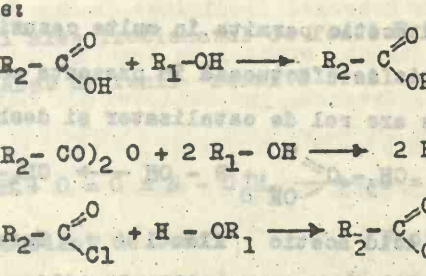
Observaţie. Dacă substanţa care conţine grupe hidroxil este solidă, se procedează în felul următor: se dizolvă substanţa în benzen, toluen sau xilen perfect anhidri şi apoi se introduce în soluţie sodiu metalic. Se observă degajarea de hidrogen.

Acilarea

Înlocuirea atomului de hidrogen funcţional cu un radical acil (acilare, esterificare). Formare de esteri.

Prin înlocuirea hidrogenului hidroxilic dintr-un alcool, enol sau fenol R_1-OH cu un radical acil (R_2 - CO), rezultă compuşi cu formula generală $R_2-C\leqslant^{O}_{OR_1}$ (R_2COOR_1) în care R_1 şi R_2 pot fi identici sau diferiţi, numiţi esteri. Ca agenţi de acilare se folosesc acizii carboxilici (R-COOH), de exemplu acidul acetic CH_3COOH, acidul formic HCOOH, acidul benzoic C_6H_5 - COOH, dar mai ales cloruri ale acizilor respectivi (R - COCl), sau anhidride ale acizilor respectivi $(R - CO)_2O$.

Au loc reacţiile:



Esterii rezultaţi se pot pune în evidenţă prin constantele lor fizice sau prin reacţii specifice.

Observaţie. Aminele se pot acila în aceleaşi condiţii. Insă acil-derivaţii aminelor au azot în moleculă.

Materialul necesar. Alcooli, fenoli, probă de analizat, clorură de acetil CH_3-COCl sau clorură de benzoil C_6H_5-COCl, soluţie de hidroxid de sodiu 10 %; eprubete, dispozitiv pentru determinarea punctului de topire.

Modul de lucru. In eprubetă sau într-un balonaş cu dop rodat de mărime potrivită, se face o suspensie de circa 0,1 g substanţă de cercetat(alcool, fenol sau probă de analizat) şi 5 ml soluţie de hidroxid de sodiu 10 %, în care se adaugă în porţiuni mici, sub agitare, în jur de 0,5 g clorură de acetil sau clorură de benzoil. Se mai agită 10 minute, cînd produsul de reacţie se aglomerează. Se filtrează, produsul solid se spală pe filtru cu apă, iar pentru purificare se recristalizează. Produsul rezultat (esterul) se identifică prin determinarea punctului de topire.

Identificarea alcoolilor prin formarea esterilor acetici.

Esterii acetici ai alcoolilor, CH_3-COOR, fiind substanţe în general volatile şi frumos mirositoare, reacţia de esterifi-

ficare cu acid acetic permite în multe cazuri identificarea unui alcool. Reacţia se efectuează în prezenţa acidului sulfuric concentrat, care are rol de catalizator şi deshidratant.

$$CH_3-C(=O)-OH + R-OH \longrightarrow CH_3-C(=O)-OR + H_2O$$

Acid acetic Alcool Ester acetic

Materialul necesar. Alcool etilic, butilic, amilic etc, acid acetic glacial, acid sulfuric concentrat (d = 1,84); eprubete, baie de apă, bec de gaz.

Modul de lucru. In eprubeta ce conţine 1 ml din alcoolul de cercetat (etilic, butilic, amilic etc.) se adaugă 1 ml acid acetic glacial şi apoi, agitînd mereu eprubeta, se picură cu atenţie 1 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul, încălzit de la sine, se mai încălzeşte 2-3 minute prin introducerea eprubetei într-o baie cu apă caldă (60-70°C), sau la flacără moderată, pînă cînd esterul format începe să distile la gura eprubetei. Apare mirosul caracteristic plăcut al esterului format, în locul mirosului de acid acetic.

Identificarea alcoolilor prin transformare în fenil-uretani

Transformarea în uretani, adică în esteri ai acidului carbamic $H_2N-COOH$, este o reacţie caracteristică în general pentru toate combinaţiile hidroxilate şi în special pentru alcooli. Punctul de topire al uretanilor respectivi fiind caracteristic, permite identificarea alcoolului din care s-a format. Alcoolii reacţionează uşor cu izocianaţii de alchil şi cu izocianaţii de aril, formînd N-alchil, respectiv N-aril-uretanii corespunzători, substanţe solide, cristalizate, cu puncte de topire caracteristice. In cazul alcoolilor, în scopuri analitice, se

se foloseşte mai ales izocianatul de fenil.Prin tratarea unui alcool cu izocianat de fenil rezultă fenil - uretanul corespunzător:

$$R - OH + O = C = N - C_6H_5 \longrightarrow O = C\begin{matrix}NH - C_6H_5\\OR\end{matrix}$$

Izociant de fenil Fenil-uretan

Fenil-uretanii sînt substanţe cristaline, cu puncte de topire caracteristice. Faptul că fenil-uretanii au puncte de topire caracteristice, identificarea alcoolilor corespunzători nu prezintă greutăţi. Destul de uşor decurge şi reacţia cu α-naftil izociant, precum şi cu alţi izocianţi.

Punctele de topire ale unor fenil-uretani şi α-naftil-uretani sînt fixe caracterizînd substanţele respective.

Unii uretani au acţiune hipnotică. De exemplu, amil-uretanul este somnifer.

Materialul necesar. Alcool etilic sau alt alcool, izociant de fenil, eprubete, dispozitiv pentru filtrare, bec de gaz.

Modul de lucru.

1. Intr-o eprubetă se încălzeşte la fierbere un amestec format din cantităţi echimolare de alcool şi izociant de fenil. Prin răcire, cristalizează feniluretanul corespunzător. Izociantul nereacţionat se îndepărtează prin spălare cu benzen anhidru, iar uretanul obţinut se recristalizează din alcool. In unele cazuri reacţia de formare a uretanilor are loc la rece.

2. Intr-un balonaş de mărime potrivită care conţine 1 g din proba de cercetat bine uscată se adaugă cantitatea de izociant de fenil corespunzătoare (echimoleculară) greutăţii alcoolului supus analizei şi se încălzeşte 10 minute pe baie de

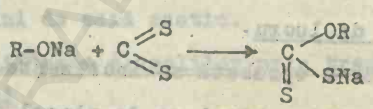
nisip (uneori este necesară încălzirea în tub închis). După depunerea uretanului format, excesul de izociant se extrage cu benzen anhidru şi se îndepărtează, iar reziduul din balon, uscat prin încălzire, se reia cu puţină apă distilată rece. Se evaporă la sec prin încălzire, iar uretanul rămas în balon se recristalizează din alcool şi se determină punctul de topire.

Observaţie. Deoarece izociantul de fenil este un iritant puternic al ochilor, experienţele se execută sub o nişă cu tiraj bun.

Reacţia de formarea xantogenaţilor.

Această reacţie este caracteristică tuturor alcoolilor (monolilor primari, secundari, terţiari şi poliolilor) şi este dată uşor mai ales de alcoolii din seria terpenoidelor.

Prin tratarea unui alcoolat de sodiu cu sulfură de carbon, rezultă xantogenatul de sodiu respectiv, de culoare galbenă. Xantogenatul de sodiu este sarea de sodiu a acidului tioltiocarbonic, esterificat cu alcoolul respectiv. Are loc reacţia:



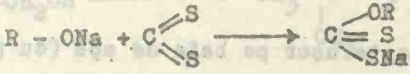
Xantogenat de sodiu(galben)

Dacă se adaugă o soluţie apoasă de sulfat de cupru (II) rezultă xantogenatul de cupru (II) insolubil, de culoare neagră care, fiind nestabil, trece în xantogenat de cupru (I) de asemenea insolubil în apă, de culoare galbenă:

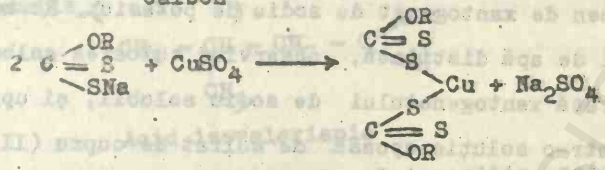
Reacţia xantogenaţilor fiind foarte sensibilă, poate servi pentru recunoaşterea sulfurii de carbon din amestecuri.

Observaţie. Intrucît sulfura de carbon este extrem de inflamabilă, manipularea acestei substanţe se face cu foarte

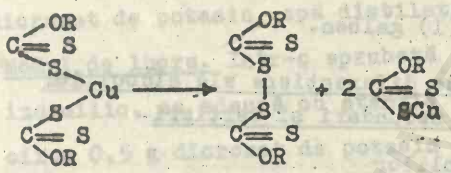
mare precauţie, ferind-o de flacără.



Alcoxid de sodiu Sulfură de carbon Xantogenat de sodiu



Xantogenat de cupru (II) (negru)



Dixantogen Xantogenat de cupru (I) galben.

Materialul necesar. Alcool anhidru, sodiu metalic, eter etilic anhidru, sulfură de carbon, soluţie de sulfat de cupru (II), apă distilată; eprubetă, hîrtie de filtru, baie de apă, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce puţin (2-3 ml) alcool de cercetat anhidru (dacă se experimentează cu un alcool solid acesta se dizolvă în prealabil în benzen, toluen sau alt dizolvant anhidru şi indiferent faţă de sodiu), se adaugă o bucăţică de sodiu metalic sau de potasiu curăţită în prealabil de oxizi şi uscată cu hîrtie de filtru şi se aşteaptă ca sodiul (potasiul) să se consume în reacţie. La nevoie se poate încălzi uşor. După formarea alcoxidului de sodiu, soluţia respectivă se răceşte, se adaugă puţin eter anhidru lipsit de alcool şi puţină sulfură de carbon, în mici porţiuni, sub agitare

continuă, şi apoi se încălzeşte uşor pe baie de apă (cu precauţie, sulfura de carbon fiind foarte inflamabilă), pînă cînd apare un precipitat galben de xantogenat de sodiu (de potasiu). Se adaugă cîteva picături de apă distilată, observînd culoarea galbenă a soluţiei, datorată xantogenatului de sodiu solubil, şi apoi cîteva picături dintr-o soluţie apoasă de sulfat de cupru (II). Imediat apare xantogenatul de cupru (II) negru, care se transformă în xantogenat de cupru (I) galben.

Reacţii de diferenţiere ale alcoolilor primari, secundari şi terţiari.

Oxidarea alcoolilor

Sub acţiunea unor agenţi oxidanţi, alcoolii se trasformă în compuşi de oxidare mai avansată, reacţia putînd servi în scopuri analitice pentru diferenţierea alcoolilor primari, secundari şi terţiari.

Alcoolii primari, în condiţii nu prea energice de oxidare, cu oxidanţi uzuali, de exemplu cu dicromat de potasiu $K_2Cr_2O_7$ în soluţie acidulată cu acid sulfuric, sînt oxidaţi pînă la aldehide; în condiţii de oxidare mai energice rezultă acizi carboxilici.

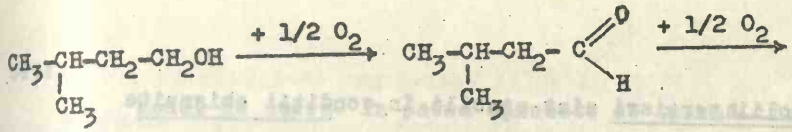
In mediu acid, în condiţii blînde, dicromatul de potasiu reacţionează ca oxidant, punînd în libertate O_2:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4\ H_2O + 3/2\ O_2$$

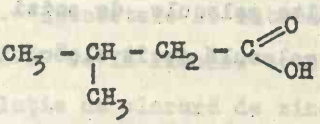
$$R - CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+1/2\ O_2} R - C\overset{O}{=}H \xrightarrow{+1/2\ O_2} R - C\overset{O}{=}OH$$

Alcool primar — Aldehidă — Acid

De exemplu, în cazul alcoolului izoamilic de fermentaţie (2-metil-4-butanol), au loc reacţiile:



Alcoolul izoamilic de fermentaţie — Aldehidă izovalerianică

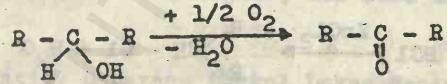


Acid izovalerianic

Materialul necesar. Alcool izoamilic, acid sulfuric concentrat, dicromat de potasiu, apă distilată; eprubete, bec de gaz.

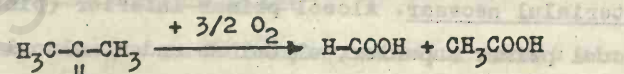
Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduc 3 picături de alcool izoamilic, se adaugă cu atenţie 6 picături acid sulfuric, apoi circa 0,5 g dicromat de potasiu fin pulverizat şi 0,5 ml apă distilată. Se încălzeşte amestecul la flacăra unui bec de gaz şi se observă mirosul dulceag de aldehidă izovalerianică. Dacă oxidarea se desăvîrşeşte prin continuarea încălzirii, apare mirosul caracteristic foarte neplăcut de brînză alterată al acidului izovalerianic.

Alcoolii secundari, prin oxidare cu oxidanţi uzuali, se transformă în cetone:



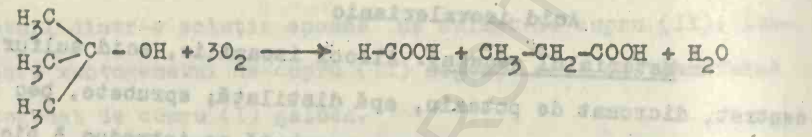
Alcool secundar — Cetonă

Permanganatul de potasiu $KMnO_4$ în mediu acid, fiind un oxidant mai energic, poate rupe catena cetonelor formate din alcooli secundari, rezultînd acizi cu molecule mai mici. De ex:



Acetonă — Acid formic — Acid acetic

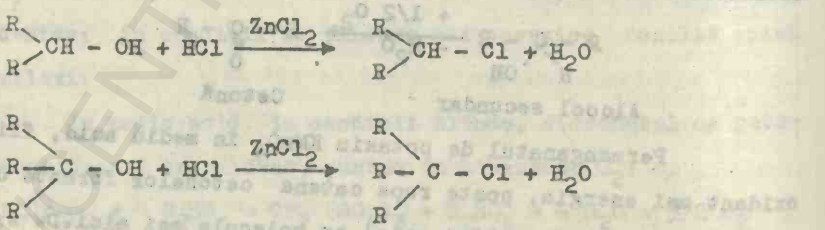
Alcoolii terţiari sînt stabili în condiţii obişnuite de oxidare . Dacă oxidarea este foarte energică se produce ruperea catenei, rezultînd mai multe molecule de acizi cu număr mai mic de atomi de carbon în moleculă decît alcoolul iniţial. De exemplu :



Alcool butilic terţiar — Acid formic — Acid propionic

Reacţia cu $ZnCl_2$ + HCl (Reacţia Lucas)

Reacţia Lucas este specifică alcoolilor secundari şi terţiari şi se bazează pe faptul că vitezele de formare a clorurilor de alchil, care se obţin prin tratarea alcoolului respectiv cu o soluţie de clorură de zinc anhidră, în acid clorhidric concentrat, sînt diferite. Au loc următoarele reacţii de substituţie a grupei OH cu ionul de clorură, reacţii în care clorura de zinc are rol de deshidratant:



Materialul necesar. Alcool primar inferior (pînă la hexanol), alcool primar superior, alcool secundar, alcool terţiar, soluţie de clorură de zinc anhidră (68 g = 0,5 moli) în acid clorhidric concentrat (52 g = 0,7 moli); eprubete cu dop potrivit, termometru, baie de apă, pirostie, bec de gaz, stativ pentru epru-

bete.

Modul de lucru. In patru eprubete se toarnă cîte 1 ml de alcool diferit: primar inferior, primar superior, secundar şi respectiv terţiar. Eprubetele se introduc într-o baie de apă şi se încălzesc la 26-27°C. In fiecare eprubetă se adaugă cîte 6 ml reactiv Lucas (soluţie de clorură de zinc anhidră în acid clorhidric concentrat, 0,5 mol/0,7 mol). Eprubetele se astupă cu dopuri potrivite, se agită puternic, se lasă să stea 5 minute şi se observă fenomenele care se petrec în interior.

In cazul alcoolilor terţiari, reacţia are loc imediat, formîndu-se două straturi (faze): unul corespunzător derivatului halogenat, celălalt restului de lichid.

In cazul alcoolilor secundari, reacţia începe după 5 minute, cînd se observă formarea unei emulsii şi abia după alte 10 minute se observă separarea celor două straturi.

In cazul alcoolilor primari lichidul rămîne limpede (alcoolii primari inferiori se dizolvă, iar culoarea lichidului se schimbă fără să se tulbure, în timp ce alcoolii primari superiori nu se dizolvă în întregime, iar faza lichidă rămîne limpede).

Observaţie. Deoarece testul Lukas depinde de apariţia clorurii de alchil insolubile, se poate aplica numai la alcoolii care se dizolvă clar în reactiv.

Reacţia de identificare a unor alcooli prin reacţia de culoare cu valină în acid sulfuric.

Pentru reacţie se foloseşte reactivul format din 0,5 g valină (acid α-amino-izovalerianic) $(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$

dizolvată în 100 ml acid sulfuric concentrat (d=1,84).

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se amestecă 2 ml reactiv cu 3-4 picături de alcool şi apoi se adaugă cîteva picături de apă distilată. Apare coloraţia caracteristică a produsului de reacţie cu alcoolul respectiv:

- în cazul alcoolului metilic coloraţia este galbenă, care devine cu timpul roz;

- în cazul alcoolului etilic coloraţia este albastră-verzuie care trece cu timpul în albastru închis;

- în cazul alcoolului n-propilic coloraţia este galbenă, care la adugarea a circa 15 picături de apă devine purpurie-roşie;

- în cazul alcoolului izopropilic coloraţia este galbenă, iar după adăugarea a circa 20 picături de apă devine albastră-violet;

- în cazul alcoolului butilic normal, coloraţia este galbenă-portocalie care după adăugarea apei se schimbă treptat în roşu-violet;

- în cazul alcoolului butilic terţiar coloraţia este portocalie, iar după adăugarea apei devine roşie-violetă;

- în cazul alcoolului izoamilic coloraţia este roşie, iar după adăugarea apei devine roşie-violetă.

Reacţia de identificare a alcoolilor polihidroxilici cu hidroxidul de cupru (II).

Spre deosebire de alcoolii monohidroxilici, alcolii polihidroxilici cu hidroxili în poziţia α (în special cei cu trei sau mai multe grupe OH) formează alcoxizi şi cu hidroxizii metalelor grele, cum sînt cuprul şi plumbul.

Alcoxizii de cupru sînt solubili în apă; soluţiile lor apoase au o culoare albastră intensă sau violetă. Sub acţiunea acizilor se scindează, rezultînd alcoolii iniţiali şi sarea de cupru a acidului respectiv.

Materialul necesar. Glicerină CH_2-OH - CHOH - CH_2OH, manitol CH_2OH - $(CHOH)_4$ - CH_2OH sau alt alcool polihidroxilic solid, soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu 3-5 %, soluţie de sulfat de cupru (II) 5 %, apă distilată, acid clorhidric diluat; hîrtie de turnesol, eprubete.

Modul de lucru. In trei eprubete conţinînd fiecare cîte 1 ml apă distilată se adaugă 2-3 picături de alcool lichid diferit (glicerină, alcool etilic etc.) sau circa 0,1 g alcool solid (manitol etc.).

Intr-o altă eprubetă se prepară hidroxidul de cupru(II), precipitînd o soluţie apoasă 5 % de sulfat de cupru (II) cu un exces mic dintr-o soluţie apoasă 3-5 % de hidroxid de sodiu sau de potasiu. Se decantează excesul de lichid, se agită precipitatul albastru de hidroxid de cupru (II) cu 2-3 ml apă şi se adaugă această suspensie slab alcalină în eprubetele cu soluţiile alcoolilor de cercetat; se observă culorile caracteristice ale soluţiilor de gliceral şi manat de cupru care se formează şi faptul că alcoolul etilic nu reacţionează în aceste condiţii. Se adaugă apoi în soluţiile respective acid clorhidric diluat în exces şi se observă schimbarea culorii în prima şi a treia eprubetă.

Reacţia iodoformului

Dau reacţia iodoformului numai alcoolii care conţin o grupă metil la un atom de carbon primar sau secundar, la care

este legat hidroxilul, adică alcoolii care au structura:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array} \quad ; \quad \begin{array}{l} CH_3\text{-}CH\text{-}R \\ | \\ OH \end{array}$$

Astfel, în prezența iodului în mediu alcalin (rezultă hipoiodiți), alcoolii primari se oxidează la aldehide, iar alcoolii secundari la cetone. Au loc următoarele reacții:

$$I_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaI + H_2O + NaIO$$

sau: $NaO\ Cl + KI \longrightarrow NaIO + HCl$

$$CH_3 - CH_2\text{-}OH + NaIO \longrightarrow CH_3\text{-}CHO + NaI + H_2O$$

$$CH_3 - CHO + NaIO \longrightarrow ICH_2\text{-}CHO + NaOH$$

$$ICH_2CHO + NaIO \longrightarrow I_2CH\text{-}CHO + NaOH$$

$$I_2CH\text{-}CHO + NaIO \longrightarrow I_3C\ CHO + NaOH$$

In general:

$$I_3C\text{-}C\overset{O}{\underset{R}{<}} + NaOH \longrightarrow CHI_3 + R\text{-}COONa$$

In mediu alcalin, substanțele de tipul triiodacetaldehidei se scindează în iodoform și sarea acidului corespunzător:

$$I_3C\text{-}CHO + NaOH \longrightarrow CHI_3 + HCOONa$$

Observații. Reacția iodoformului este dată și de aldehidele și cetonele corespunzătoare. De altfel, din reacțiile scrise mai sus se observă că produșii intermediari în reacția iodoformului sînt compușii carbonilici corespunzători. De aceea reacția iodoformului are importanță ca metoda analitică pentru recunoașterea prezenței grupelor CH_3CO sau CH_3CHOH în moleculă.

Materialul necesar. alcool metilic, etilic, propilic, izopropilic și izoamilic; soluție de iod (2 g iod și 5 g iodură de potasiu în 100 ml apă), soluție de hidroxid de sodiu sau de

potasiu 5 %, apă distilată; eprubete, baie de apă, termometru, bec de gaz.

Modul de lucru.

Se experimentează în paralel cu alcoolii: etilic, metilic, propilic, izopropilic şi izoamilic.

1. Se amestecă în eprubetă 4-5 picături din alcoolul de cercetat cu 2-3 ml apă. Eprubetele cu soluţiile obţinute se încălzesc uşor într-o baie de apă la 60°, se adaugă în fiecare eprubetă cîte 0,5-1 ml soluţie de iod şi apoi se introduce soluţia alcalină de hidroxid de sodiu sau de potasiu 5 %, picătură cu picătură, pînă la dispariţia coloraţiei. In cazul formării iodoformului soluţia se tulbură, se separă un precipitat galben deschis şi apare mirosul caracteristic de iodoform.

2. Intr-un balonaş de mărime potrivită se tratează 0,5 ml alcool de cercetat cu un exces de soluţie de hidroxid de sodiu şi se încălzeşte la 50-60°C. Se adaugă soluţie de iod în iodură de potasiu pînă la coloraţie galbenă persistentă şi apoi se alcalinizează din nou. Testul este pozitiv, dacă apar cristale de iodoform cu miros caracteristic.

Prepararea soluţiei de iod. Intr-un balon cotat de 250 ml se dizolvă 3,2 g iod într-o soluţie de 5 g iodură de potasiu în 8 ml apă distilată şi se completează cu apă pînă la marcă.

Reacţii de identificare a fenolilor

Fenolii sînt mai puţin răspîndiţi în natură decît alcoolii. Fenolul şi crezolii (O-, m- şi p- metil-fenoli) precum şi a α-naftolii, se găsesc în gudroanele rezultate la dis-

tilarea cărbunilor.

Timolul (3-metil-6-izopropilfenol) se află în esenţa de Thymosmlgaris, planta oficinală.

O serie de fenoli polihidroxilici se găsesc în natură sub formă de derivaţi, ca de exemplu: pirogalolul (1,2,3 - trihidroxi-benzenul), se găseşte în produse vegetale sub formă de eteri, iar hidrochinona (1,4 - dihidroxi benzenul) şi floroglucina (1,3,5 - trihidroxibenzenul), se găsesc sub formă de glucozide.

Proprietăţile chimice ale fenolilor, respectiv reacţiile lor caracteristice, sînt determinate de existenţa în moleculă a grupelor hidroxil şi a nucleului aromatic, care se influenţează reciproc.

Reacţii de identificare a fenolilor care formează fenoxizi solubili în apă.

Reacţia cu hidroxizii alcalini

Datorită influenţei acidifiante a nucleului aromatic, fenolii au un caracter acid mai pronunţat decît alcoolii. Din această cauză, spre deosebire de alcooli, fenolii reacţionează nu numai cu metalele alcaline dar şi cu hidroxizii alcalini în soluţie apoasă în care se dizolvă, dînd fenoxizi. De exemplu:

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5O^-Na^+ + H_2O$$

Fenol — Fenoxid de sodiu

Insolubilitatea în soluţii apoase de hidroxid de sodiu sau de potasiu nu este un indiciu sigur asupra absenţei unui fenol în proba de cercetat. Se cunosc fenoli insolubili în soluţii apoase de alcalii, datorită fie insolubilităţii fenoxidului, fie datorită unor efecte sterice. In general, fenolii respectivi se dizolvă totuşi într-o soluţie formată din 35 g NaOH, 25 ml H_2O şi completată la 100 ml cu CH_3OH.

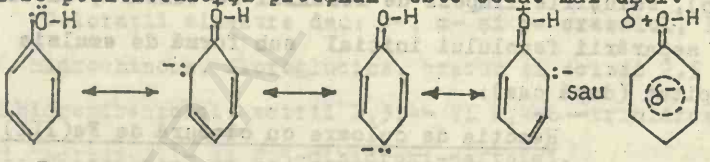
Fenolii au caracterul unor acizi slabi (mai slabi decît acidul carbonic şi hidrogenul sulfurat şi mult mai slabi decît acizii organici carboxilici). In consecinţă, din soluţiile de fenoxizi, fenolii sînt puşi în libertate chiar şi de acizii cei mai slabi. De exemplu:

$$C_6H_5 - O^- + H^+ \longrightarrow C_6H_5 - OH$$

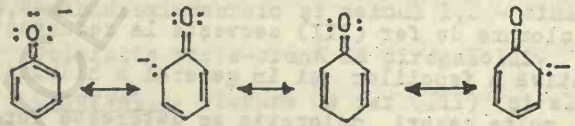
Intensificarea caracterului acid în cazul fenolilor comparativ cu alcoolii, adică faptul că echilibrul :

$$Ar - OH + H_2O \rightleftharpoons Ar - O^- + H_3O^+$$

este deplasat mai spre dreapta la fenoli decît la alcooli, se datoreşte unor efecte de conjugare, respectiv influenţei nucleului aromatic .Se explică prin conjugarea care se produce între electronii π ai nucleului aromatic şi electronii neparticipanţi ai atomului de oxigen din grupa -OH. Datorită acestei conjugări oxigenul se pozitivează şi protonul este cedat mai uşor.

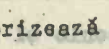


In ionul de fenoxid, rezultat prin ionizarea grupei O-H, se produce o conjugare asemănătoare celei de mai sus (din fenolul liber), însă mult mai avansată:



Datorită acestei difuzări a sarcinii ionice pe întreg sistemul conjugat, sarcina este mai puţin localizată la oxigen, în comparaţie cu ionii alcoxid, $R-O^-$, iar tendinţa ionului de fenoxid de a se combina cu protonul este mult micşorată.

Efectele de conjugare din fenolii nedisociaţi şi din anionii de fenoxid acţionînd în acelaşi sens, favorizează ionizarea.

Materialul necesar. Diferiţi fenoli: fenol ( ) rezorcină ( ) hidrochinonă (HO  OH), α - naftol etc., soluţie diluată de hidroxid de potasiu sau de sodiu 5-7 %, acid sulfuric diluat 1:5 , apă distilată; eprubete.

Modul de lucru. In eprubete diferite se introduce o cantitate mică dintr-un fenol (fenol, rezorcină, hidrochinonă, α- naftol etc.). Apoi în fiecare eprubetă se adaugă, sub agitare picătură cu picătură, soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 5-7 %, pînă la dizolvare completă. Rezultă fenoxizii respectivi, solubili în apă. De exemplu:

$$C_6H_5\text{-}OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5 - O^- Na^+ + H_2O$$

Prin acidulare, de exemplu cu acid sulfuric, (diluat 1:5), soluţiile limpezi de fenoxizi se tulbură, datorită formării şi separării fenolului iniţial sub formă de emulsie sau de precipitat (după caz):

Reacţia de culoare cu clorură de Fe(III)

Fenolii dizolvaţi în apă (în soluţii apoase neutre sau slab acide) dau cu o soluţie apoasă de $FeCl_3$ 1 %, proaspăt preparată (nehidrolizată), colorаţii intense caracteristice. De aceea reacţia cu clorura de fer (III) serveşte la recunoaşterea analitică calitativă a fenolilor şi în general a hidroxilului fenolic. In cele mai multe cazuri coloraţia se datoreşte formării unor săruri bazice de fer sau unor combinaţii complexe care se formează. De exemplu, în cazul fenolului, coloraţia se datoreşte formării compusului $C_6H_5OFeCl_2$, mai exact ionului colorat $C_6H_5OFe^{2+}$.

$$C_6H_5 - OH + (Fe^{3+} + 3\ Cl^-) \longrightarrow (C_6H_5OFe^{2+} + 2\ Cl^-) +$$

$$+ (H^+ + Cl^-)$$

In general, la adăugare de alcool, soluţiile se decolorează.

Dacă în poziţia orto faţă de grupa hidroxil există grupe complexante (>C = C; -COOH; - COOR; -OH; - CR), se formează compuşi chelaţi coloraţi atît în soluţie apoasă, cît şi în soluţie alcoolică. Acest amănunt trebuie avut în vedere atunci cînd se cercetează o probă de analizat.

Coloraţii violete dau: fenolul, α- naftolul, precum şi aldehida o-hidroxi-benzoică (aldehida salicilică), o- şi p-hidroxi-benzaldehida, acidul o-hidroxi-benzoic (acidul salicolic).

Coloraţie albastră - violetă dă 1,2 xilenol - 3 şi rezorcina.

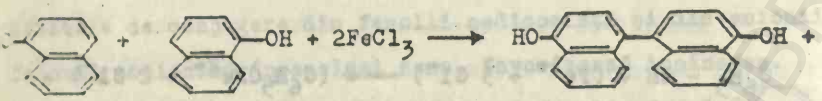
Coloraţii albastre dau: o-, m- şi p- crezolul, 1,3-xilenol-4, hidrochinona, floroglucina, orcina şi acizii 2,3 - şi 2,5 - dihidroxibenzoici, acizii 2,3,4- şi 3,4-6 -trihidroxi-benzoici, acizii 2,1- şi 2,3-dihidroxi-naftoici.

Coloraţii verzi dau: pirocatechina şi β - naftolul.

Coloraţii albastre-verzi dau: hidroxi-hidrochinona, acidul 3,4-dihidroxi-benzoic şi acidul 1,2 - dihidroxi-naftoic.

Coloraţie roşie-brună dă pirogalolul.

Observaţie. Clorura de fer (III) (şi alţi oxidanţi slabi) exercită asupra unor fenoli o acţiune oxidantă (dehidrogenantă), trecînd în clorură de fer (II). De exemplu, α-naftolul, după ce dă coloraţia caracteristică (trecătoare), se transformă în 4,4-hidroxi- 1,1 -dinaftil:



+ 2 $FeCl_2$ + 2 HCl

β- Naftolul trece în mod similar în 2,2-dihidroxi-1,1-dinaftil, iar hidrochinona HO-C$_6$H$_4$-OH este oxidată la chinonă O=C$_6$H$_4$=O.

Prezenţa ionilor Fe^{2+} poate fi pusă în evidenţă adăugînd cîteva picături dintr-o soluţie apoasă 1 % de hexacianoferat tripotasic, $K_3\left[Fe(CN)_6\right]$, cu care ionii Fe^{2+} formează un precipitat albastru închis, caracteristic (albastrul lui Turnbull):

$$3\ Fe^{2+} + 2\left[Fe(CN)_6\right]^{3-} \longrightarrow Fe_3\left[Fe(CN)_6\right]_2$$

Materialul necesar. Diferiţi fenoli, soluţie apoasă 1 % $FeCl_3$, alcool etilic diluat 1:5, soluţie apoasă de hidroxid de sodiu sau de potasiu 5-7 %, soluţie apoasă de hexacianoferat tripotasic 1 %, proaspăt preparată (nehidrolizată), eprubete.

Modul de lucru.

a) In eprubete separate se dizolvă în apă distilată cîţiva cristali dintr-un fenol (fenol, rezorcină, pirogalol, α- naftol), şi apoi în fiecare se adaugă 1-2 picături dintr-o soluţie apoasă de clorură de fer (III) 1 %, proaspăt preparată. Se observă apariţia coloraţiilor caracteristice.

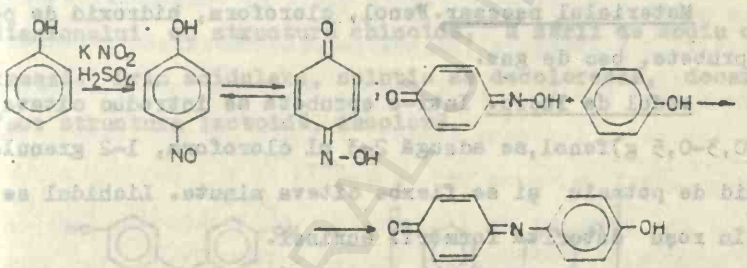
b) In eprubetele conţinînd soluţiile colorate obţinute cu fenol, rezorcină şi pirogalol, se adaugă un volum egal de alcool. Se observă dispariţia coloraţiilor.

c) In eprubeta în care s-a lucrat cu α-naftol, după schimbările survenite în urma apariţiei coloraţiei caracteristice, pentru identificarea ionilor Fe^{2+}, se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie apoasă 1 % de hexacianoferat tripo-

tasic; care cu ionii Fe^{2+} formează un precipitat albastru, caracteristic (albastrul lui Turnbull).

Reacţia cu acidul azotos (reacţia Liebermann)

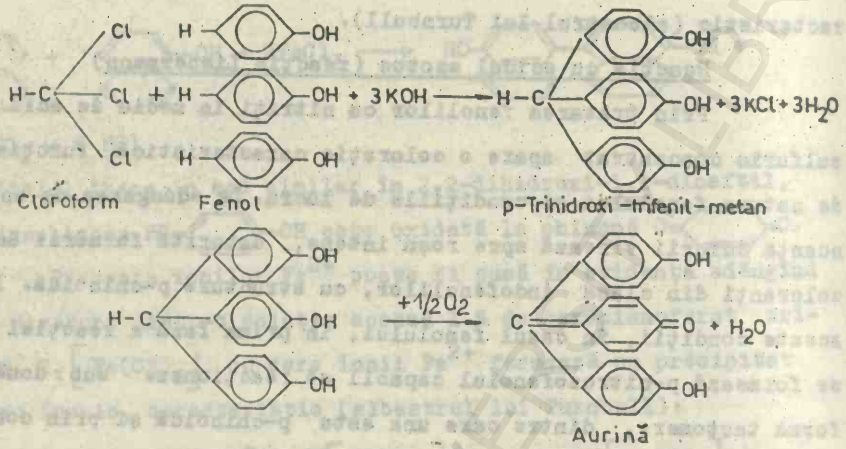
Prin tratarea fenolilor cu nitriţi în mediu de acid sulfuric concentrat apare o coloraţie caracteristică funcţie de natura fenolului şi condiţiile de lucru. La adăugarea de apă nuanţa culorii virează spre roşu intens, datorită formării unor coloranţi din clasa indofenolilor, cu structură p-chinoidă. In aceste condiţii, în cazul fenolului, în prima fază a reacţiei se formează p-nitrozofenolul capabil să reacţioneze sub două forme tautomere, dintre care una este p-chinoidă şi prin condensare cu o moleculă de fenol rezultă indofenolul:



Materialul necesar. Fenol, rezorcină etc., acid sulfuric concentrat, azotit de sodiu sau potasiu; eprubete.

Reacţia aurinelor.

Prin încălzirea fenolilor cu cloroform şi hidroxid de potasiu, apar coloraţii roşii datorită formării aurinelor, substanţe cu structură trifenil-metanică. In cazul fenolului au loc următoarele reacţii:



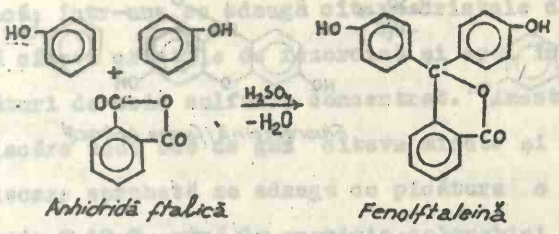
Materialul necesar. Fenol, cloroform, hidroxid de potasiu; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduc cîteva cristale (0,3-0,5 g)fenol,se adaugă 2-3 ml cloroform, 1-2 granule de hidroxid de potasiu şi se fierbe cîteva minute. Lichidul se colorează în roşu datorită formării aurinei.

Reacţia ftaleinelor

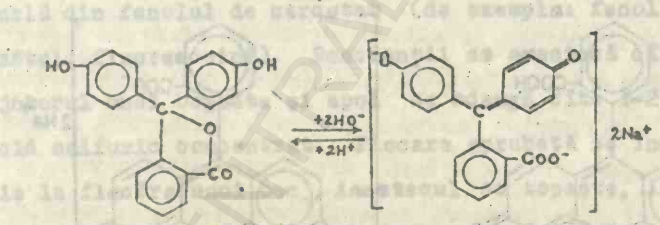
La încălzire în prezenţa unor agenţi de condensare (deshidratanţi) H_2SO_4 conc., $SnCl_4$ sau $ZnCl_2$ anhidră, fenolii se condensează cu anhidrida ftalică formînd după caz, ftaleine, substanţe cu structură de tip trifenilmetanic, care în general, sînt incolore în mediu acid şi colorate în mediu bazic. Datorită acestei proprietăţi ftaleinele respective pot fi folosite ca indicatori.

Prin condensarea fenolului cu anhidrida ftalică, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, se obţine fenolftaleina:



Anhidridă ftalică *Fenolftaleină*

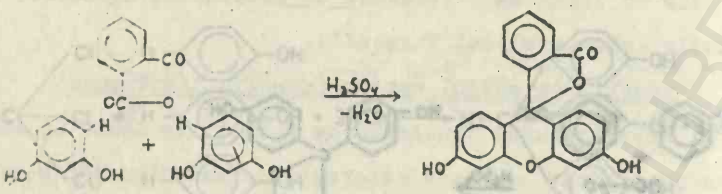
Fenolftaleina se foloseşte în chimia analitică drept indicator de pH. Fenolftaleina formează cristale incolore, puţin solubile în apă, uşor solubile în etanol. In mediu bazic, la pH = 8,4 culoarea virează în roşie violetă. Culoarea este aceea a dianionului cu structură chinoidă, a sării de sodiu care se formează. Prin acidulare, soluţia se decolorează, deoarece se reface structura lactoidă, incoloră.



Fenolftaleina (forma lactoidă incoloră) *Forma chinoidă (roşie - violet)*

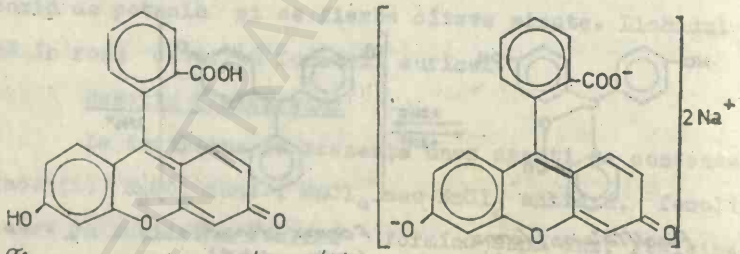
Tot ca indicatori mai servesc şi alte ftaleine, de exemplu crezolftaleina, timolftaleina şi α-naftolftaleina, care se obţin prin condensarea anhidridei ftalice cu o-crezol, timol şi respectiv cu α-naftol.

Prin condensarea rezorcinei cu anhidrida ftalică rezultă fluoresceina, substanţă cu structură de tip xantenic:



Fluoresceină (forma lactonică)

Spre deosebire de fenolftaleină, fluoresceina este colorată atît în forma neionizată, cît şi în forma de sare disodică (ionizată). De aceea s-a considerat pentru fluoresceina neionizată o formă chinoidă cu inelul lactonic deschis. Soluţia sării de sodiu se distinge printr-o fluorescenţă verde foarte intensă, care se menţine în diluţii foarte mari. Pe baza acestei proprietăţi, fluoresceina se foloseşte pentru stabilirea cursului apelor subterane.



Fluoresceină (formă chinoidă) *Fluoresceină (sare di sodiu)*

Material necesar. Fenol, rezorcină etc., anhidridă ftalică, acid sulfuric concentrat, soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu 5-10 %, apă distilată; eprubete, pahar Berzelius de 1 l, baghetă de sticlă, bec de gaz.

Modul de lucru

1. In două eprubete se introduce puţină anhidridă ftalică; într-una se adaugă cîteva cristale de fenol, iar în cealaltă cîteva cristale de rezorcină şi apoi în fiecare cîteva picături de acid sulfuric concentrat. Amestecul se încălzeşte la flacăra unui bec de gaz cîteva minute şi apoi se răceşte. In fiecare eprubetă se adaugă cu picătura o soluţie de hidroxid de sodiu 5-10 % pînă la apariţia coloraţiei caracteristice (roşie-violetă în cazul fenolftaleinei şi galben - roşietică cu fluorescenţă verde, în cazul fluoresceinei). Dacă se acidulează din nou, în cazul fenolftaleinei culoarea dispare, datorită formării leucoderivatului respectiv, iar prin alcalinizare, culoarea reapare.

2. In patru eprubete se introduce o cantitate mică de anhidridă ftalică (cîte 0,05-0,1 g), care a fost pulverizată în prealabil într-un mojar; în fiecare eprubetă se adaugă o cantitate dublă din fenolul de cercetat (de exemplu: fenol, α-naftol, β-naftol, fluoresceină). Reactanţii se amestecă cît mai bine cu ajutorul unei baghete şi apoi se adaugă cîte 1-2 picături de acid sulfuric concentrat. Fiecare eprubetă se încălzeşte cu atenţie la flacăra unui bec. Amestecul se topeşte, iar cînd din masa topită încep să se dagaje bule, se întrerupe încălzirea. Se lasă eprubetele să se răcească şi apoi se toarnă în fiecare cîte 5-7 ml de apă distilată şi se agită. Din fiecare eprubetă se toarnă într-o altă eprubetă o parte din soluţia acidă astfel obţinută, în care se adaugă cu picătura o soluţie de hidroxid de sodiu(de potasiu)5-10 %; se observă schimbarea culorii soluţiilor (roşie-violetă în cazul fenolftaleinei, albastră-violet

în cazul α-naftolftaleinei, albastră-verzuie în cazul β-naftolftaleinei şi galben-roşietică cu fluorescenţă verde în cazul fluoresceinei. Se adaugă apoi în fiecare eprubetă acid sulfuric diluat 1:5, picătură cu picătură, pînă la revenirea culorii iniţiale sau, după caz, pînă la decolorare. Prin alcalinizarea soluţiilor decolorate, culoarea reapare.

Se introduc 1-2 picături din soluţia alcalină a fluoresceinei într-un pahar de 1 litru cu apă şi se observă în felul acesta o frumoasă fluorescenţă verde.

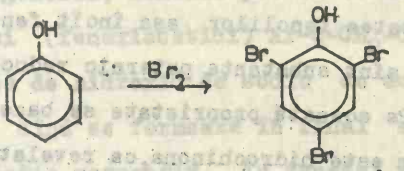
Bromurarea fenolilor.

In afară de reacţiile grupei funcţionale OH, în cazul fenolilor sînt caracteristice şi reacţiile nucleului aromatic, în special reacţiile de substituţie.

Gruparea OH, care este un substituient de ordinul I, activează nucleul aromatic în care se află. De aceea la fenoli capacitatea de substituţie în nucleul aromatic este mult mărită şi reacţiile de substituţie au loc mult mai uşor decît la hidrocarburile aromatice.

De exemplu, bromurarea fenolului decurge aproape instantaneu; prin adăugarea apei de brom la o soluţie de fenol, se formează aproape instantaneu un produs tribromurat în poziţiile orto şi para, anume 2,4,6-tribromfenol.

Această comportare a fenolului serveşte la determinarea lui cantitativă. Dacă se foloseşte apă de brom în exces se formează derivatul tetrabrommurat galben, o combinaţie care poate fi considerată derivat al p-chinonei (O= =O):



2,4,6-Tribrom-fenol

Reactivitatea mult mărită a fenolului faţă de benzen în reacţiile de substituţie, se datoreşte densităţii de electroni crescute în poziţiile orto şi para; aceasta la rîndul ei se datoreşte deplasării electronilor produsă prin conjugarea electronilor neparticipanţi ai atomului de oxigen din grupa OH cu electronii π ai nucleului aromatic.

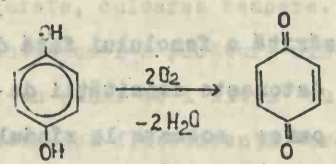
Materialul necesar. Fenol, apă de brom saturată, eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă conţinînd 1 ml soluţie apoasă 2 % fenol se adaugă cu picătura apă de brom (saturată), atît timp cît bromul este absorbit (iniţial apare o tulbureală care dispare la agitare). Imediat se separă un precipitat alb, voluminos de tribromfenol cu miros caracteristic care, după uscare şi purificare prin recristalizare din eter de petrol, se topeşte la 95°.

Oxidarea fenolilor.

Intrucît grupările - OH măresc mult mobilitatea atomilor de hidrogen din nucleularomatic, fenolii sînt deosebit de sensibili faţă de agenţii oxidanţi, care îi transformă de obicei într-un amestec complex de substanţe, din care produşii de oxidare nu pot fi identificaţi întotdeauna. Astfel, fenolul se oxidează în contact cu aerul atmosferic, schimbîndu-şi culoarea de la alb

la roşu. Cu creşterea numărului grupelor hidroxil în moleculă creşte şi oxidabilitatea fenolilor aşa încît fenolii di-, tri- şi polihidroxilici sînt substanţe puternic reducătoare, mai ales în mediu alcalin. Pe această proprietate se bazează folosirea unor polifenoli, cum este hidrochinona, ca revelatori fotografici, care separă (reduc) argintul din sărurile lui. Prin oxidare, hidrochinona trece în p-benzochinonă. p-Benzochinona fiind nesaturată şi ca atare foarte reactivă, se poate reduce uşor, din nou, la hidrochinonă.



Hidrochinonă Chinonă

Polifenolii reduc de asemenea şi sărurile de cupru.

Intre fenolii polihidroxilici pirogalolul, $C_6H_3(OH)_3$, este cel mai uşor oxidabil; soluţia sa alcalină absoarbe repede şi cantitativ oxigenul molecular din aer şi serveşte pentru acest scop în analiza gazelor. Se mai întrebuinţează ca revelator fotografic.

Materialul necesar. Fenol, α-sau β- naftol, soluţie de permanganat de potasiu 0,5 %, soluţie de carbonat de disodiu 5 %; eprubete.

Modul de lucru. In două eprubete separate, conţinînd 0,5-1 ml soluţie apoasă de fenol, respectiv α- sau β-naftol, se adaugă un volum egal dintr-o soluţie apoasă de carbonat de disodiu 5 %. Apoi se adaugă cu picătura, sub agitare, o soluţie de permanganat de potasiu 0,5 %. In ambele eprubete soluţia se decolorează şi se separă dioxidul de mangan foarte repede, datorită oxidării fenolilor respectivi.

Identificarea fenolilor sub formă de acizi ariloxiacetici

In general, fenolii pot fi transformaţi uşor în acizi ariloxiacetici (fenoxiacetici) Ar-O-CH_2-COOH, prin încălzire în soluţie apoasă de hidroxid de sodiu cu acid monocloracetic Cl-CH_2-COOH, cînd se formează în final sarea de sodiu a acidului ariloxiacetic respectiv, în general solubilă în mediul de reacţie, din care prin acidulare cu un acid mineral (HCl sau H_2SO_4), se pune în libertate acidul ariloxiacetic, practic insolubil în mediul acid. In acest caz au loc următoarele reacţii:

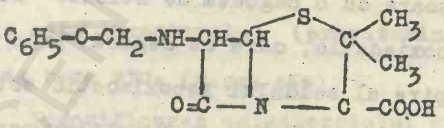
$$Ar - OH + NaOH \longrightarrow Ar-ONa + H_2O$$

$$Cl-CH_2-COOH + NaOH \longrightarrow Cl-CH_2-COONa + H_2O$$

$$Ar-ONa + Cl-CH_2-COONa \longrightarrow Ar-O-CH_2-COONa + NaCl$$

$$Ar-O-CH_2-COONa + HCl\ (1/2\ H_2SO_4) \longrightarrow Ar-O-CH_2-COOH + NaCl\ (1/2\ Na_2SO_4)$$

De exemplu, prin reacţiile menţionate mai sus, fenolul C_6H_5-OH se transformă foarte uşor în acid fenoxiacetic C_6H_5-O-CH_2-COOH, substanţă deosebit de importantă, care se obţine pe scară industrială, fiind folosit ca precursor la fabricarea penicilinei V.



Penicilina V

Acizii ariloxiacetici fiind în general, substanţe cristaline cu puncte de topire caracteristice, identificarea fenolilor pe această cale nu prezintă dificultăţi. Numai prezenţa substituenţilor electrofili în nucleu deranjează reacţia.

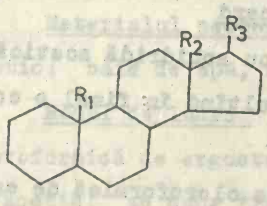
Modul de lucru. Intr-un balonaş de sticlă de mărime potrivită se dizolvă 1 g fenol în 4 ml hidroxid de sodiu 10 N, se adaugă 1,25 g acid monocloracetic şi 1-2 ml apă distilată. Se agită bine pentru omogenizarea amestecului şi apoi se încălzeşte timp de o oră pe o baie de apă care fierbe liniştit, balonaşul fiind prevăzut cu un tub refrigerent. Se agită din cînd în cînd. Soluţia obţinută se răceşte, se diluează cu 10-15 ml apă distilată şi se acidulează cu acid clorhidric (indicator hîrtie Congo). Produsul de reacţie se extrage cu 50 ml eter, folosind pentru extracţie o pîlnie de separare de mărime potrivită (pîlnia nu se umple mai sus dé 2/3 din volumul ei total), în care se transvazează conţinutul balonaşului. Intrucît se lucrează cu eter care este foarte inflamabil, becurile de gaz trebuie stinse . Extracţia se realizează conform regulilor descrise la pg. 85 . Soluţia eterică se spală în pîlnie cu 10 ml apă distilată şi apoi cu 25 ml soluţie de Na_2CO_3 5 %, procedîndu-se şi în acest caz, conform indicaţiilor menţionate. Din pîlnia de separare, soluţia de carbonat se trece într-un pahar Berzelius şi se acidulează cu acid clorhidric diluat, care se picură încet şi cu atenţie (se produce o spumegare puternică), sub agitare uşoară cu o baghetă de sticlă. Din soluţie precipită acidul fenoxiacetic, care se separă prin filtrare la vid. Punctul de topire al acidului fenoxiacetic este 99°C.

Acţiunea reducătoare a fenolilor asupra sărurilor de argint şi a sărurilor de cupru. Se poate verifica acţiunea reducătoare cu ajutorul reactivului Tollens şi a reactivului Fehling după indicaţiile date la reacţiile de reducere ale aldehidelor, pg. 481.

STEROLI

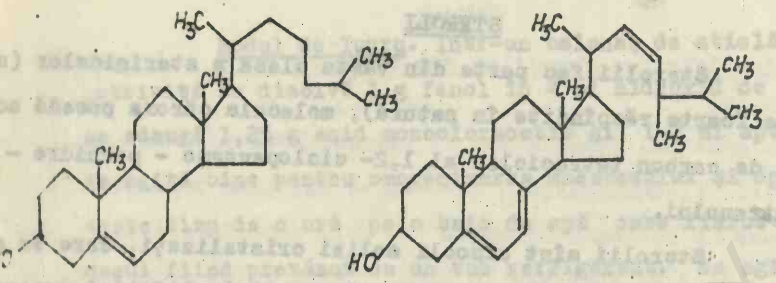
Sterolii fac parte din vasta clasă a steroizilor (substanţe foarte răspîndite în natură), molecula cărora posedă scheletul de carbon tetraciclic al 1,2- ciclopentano - perhidro - fenantrenului.

Sterolii sînt alcooli solizi cristalizaţi, care se găsesc atît liberi cît şi esterificaţi cu acizi alifatici superiori în lipidele tuturor plantelor şi animalelor şi se izolează din porţiunea nesaponificabilă a acestora. După proveniența lor se deosebesc : fitosteroli din plante, zoosteroli din animale, micosteroli din drojdii şi fungi, precum şi zimosteroli din levuri. Dintre fitosteroli mai important este ergosterolul, iar dintre zoosteroli colesterolul sau colesterina care se găseşte în toate ţesuturile organismului animal, mai ales în creier şi nervi, în glandele suprarenale şi în sînge. Colesterolul este componenta principală a pietrelor din vezica biliară, se mai găseşte în gălbenuşul de ou etc. Dintre micosteroli cel mai important este ergosterolul (provitamina D_2). Se găseşte în drojdia de bere etc. (v.pg. 465).



Identificarea colesterolului prin reacţii de culoare

Atît zoosterolii cît şi fitosterolii dau reacţii de culoare caracteristică, care permit identificarea şi dozarea lor colorimetrică. Cel mai răspîndit zoosterol este colesterolul.



COLESTEROL

ERGOSTEROL (provitamina D_2)

Reacţia Liebermann-Burchard

Colesterolul reacţionează cu anhidridă acetică în prezenţa acidului sulfuric concentrat, rezultînd în final o coloraţie verde.

Materialul necesar. Soluţie cloroformică de colesterol 1 %, anhidridă acetică, acid sulfuric concentrat; eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă conţinînd 4 ml soluţie cloroformică de colesterol 1 %, se adaugă 1 ml anhidrida acetică. Agitînd uşor eprubeta, se adaugă 3 picături de acid sulfuric concentrat. Amestecul se colorează în roşu, apoi în violet, în albastru, iar în final în verde intens.

Reacţia poate servi şi la identificarea colorimetrică a colesterolului.

Reacţia Salkowski

In prezenţa clorurii de Fe(III) şi acidului sulfuric, colesterolul dă o coloraţie roşie.

Materialul necesar. Soluţie cloroformică de colesterol 1 %, acid sulfuric concentrat, soluţie de $FeCl_3.6\ H_2O$ 0,084 % în acid acetic, apă distilată; eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă uscată se introduce 1 ml soluţie cloroformică de colesterol 1 %, 2 ml soluţie de $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ de concentraţie 0,084 % în acid acetic şi apoi se introduce cu atenţie 1 ml acid sulfuric concentrat. După agitare se separă două straturi: stratul superior, cloroformic, colorat în roşu şi stratul inferior, acid, colorat în galben-murdar.

Reacţia Rosenheim pentru identificarea ergosterolului.

In prezenţa acidului tricloracetic, ergosterolul dă o coloraţie roşie care, treptat, devine albastră.

Materialul necesar. Ergosterol, cloroform, acid tricloracetic; baie de apă, bec de gaz, pirostie.

Modul de lucru. Intr-un balonaş mic conţinînd o soluţie cloroformică de ergosterol se adaugă cîteva cristale de acid tricloracetic; se pune flaconaşul pe baie de apă fierbinte, iar după cîtva timp se observă apariţia unei coloraţii roşii, care trece treptat în albastru.

FUNCTIUNEA TIOL

Funcţiunea tiol se caracterizează prin grupa de atomi SH şi este reprezentată prin tioalcooli (tioli, mercaptani) şi tiofenoli.

In cazul tioalcoolilor gruparea -SH este legată de un radical alifatic. De exemplu:

CH_3-SH (metil-mercaptan); CH_3-CH_2-SH (etil-mercaptan)

In cazul tiofenolilor gruparea funcţională - SH este legată de un ciclul aromatic. De exemplu: C_6H_5 - SH (tiofenol)

Gruparea - SH se găseşte în molecula unor substanţe importante din punct de vedere biologic.

Observaţie. Tiafenolii au un miros foarte puternic, urît, persistent şi provoacă eczeme. Se va lucra sub o nişă bună, cu mănuşi de cauciuc.

Majoritatea tioalcoolilor (mercaptamilor) au de asemenea miros foarte neplăcut şi chiar în diluţii mari greu suportabil. Se va lucra sub nişă.

Formarea mercaptidelor

Tioalcoolii şi mai ales tiofenolii au caracter acid puternic pronunţat şi formează săruri stabile; cele mai caracteristice sînt sărurile de plumb şi mercur:

$$2R - SH + Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow (R-S)_2 Pb + 2\,CH_3COOH$$

$$2R - SH + HgCl_2 \longrightarrow (R-S)_2 Hg + 2\,HCl$$

Materialul necesar. Tiofenol, acetat de plumb, clorură de mercur (II) $HgCl_2$, alcool, eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se face o soluţie alcoolică de acetat de plumb, în alta o soluţie alcoolică de clorură de mercur (II), apoi în fiecare se adaugă cîteva picături de tiofenol. Imediat precipită sarea galbenă de plumb, respectiv sarea albă de mercur.

Oxidabilitatea funcţiunii tiol. Formarea disulfurilor.

Mercaptanii se oxidează uşor chiar şi sub acţiunea oxigenului din aer, rezultînd disulfuri (R-S—S-R):

$$2R - SH + 1/2\,O_2 \longrightarrow R - S - S - R + H_2O$$

Materialul necesar. Tiofenol, soluţie diluată de amoniac (NH_4OH), capsulă de porţelan, trepied, sită de azbest, bec de gaz, baie de apă.

Modul de lucru. Sub nişă, se tratează într-o capsulă mică de porţelan cîteva picături de tiofenol cu cîţiva mililitri de soluţie foarte diluată de amoniac şi se evaporă încet pe baie de apă, la uscare. Iniţial se formează un ulei, care prin răcire se întăreşte. Din reacţie rezultă disulfura de difenil $C_6H_5 - S-S-C_6H_5$ (p.t.= 61°C):

$$C_6H_5 - SH + 1/2\ O_2 + HS-C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5-S-S-C_6H_5 + H_2O$$

Tiofenol — Disulfură de difenil

FUNCŢIUNEA CARBONIL
COMPUŞI CARBONILICI (ALDEHIDE ŞI CETONE)

Combinaţiile carbonilice conţin în molecula lor grupa funcţională carbonil $\diagdown C = O$.

Compuşii în care grupa carbonil este legată de un radical organic şi de un atom de hidrogen sînt denumiţi aldehide (excepţie face aldehida formică, în care carbonilul este legat de doi atomi de hidrogen), iar compuşii în care grupa carbonil este legată de doi radicali organici identici sau diferiţi, sînt denumiţi cetone:

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown C = O \qquad\qquad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\diagdown C = O$$

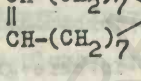
Aldehidă — Cetonă

După numărul grupelor carbonil existente în moleculă se deosebesc aldehide şi cetone monocarbonilice, dicarbonilice şi policarbonilice, iar după natura radicalilor care se leagă de grupa carbonil aldehidele şi cetonele pot fi saturate (alifatice saturate şi aromatice, acestea din urmă avînd un caracter practic saturat) şi nesaturate (ale căror molecule conţin

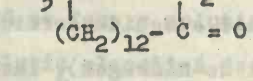
duble legături $>C=C<$ sau triple legături $-C\equiv C-$ în radicalul hidrocarbonat).

Cei mai utilizaţi derivaţi sînt fenil-, p-nitrofenil- şi 2,4 -dinitrofenil hidrazonele, precum şi semicarbazonele şi oximele. Majoritatea aldehidelor şi cîteva cetone formează prin amestecare cu o soluţie 40 % de bisulfit aducţi cristalini, care pot servi la separarea lor.

In natură, cantităţi mici de aldehide şi cetone alifatice se găsesc în unele esenţe vegetale (în flori, frunze, fructe) etc. Aldehide cu catenă normală cu C_8-C_{10} se găsesc în uleiuri eterice de lămîie, trandafir, neroli etc. Mai răspîndite sînt cetonele alifatice nesaturate şi cele ciclice. Unele cetone macrociclice se găsesc în organismul unor animale. De exemplu, cibetona este componenţa principală a cibetului secretat de pisica de civet, iar muscona este principala componentă a moscului secretat de Moschus moschiferus (mosc).



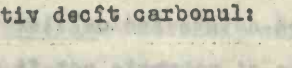
Cibetona



Muscona

Dintre aldehidele aromatice, benzaldehida intră în constituţia unui număr mare de glicozide. Astfel, sub formă de amigdalină se găseşte în migdale amare, în sîmburii de piersici, de prune, cireşi etc.

Dubla legătură $>C=O$ manifestă o polaritate accentuată din cauza atracţiei electronilor π de către oxigen, care este mai electronegativ decît carbonul:



Electronii π nu sînt deplasaţi total către atomul de oxigen, ci aproximativ 20 % din valoarea limită.

Reacţii pentru identificarea aldehidelor şi cetonelor.

Gruparea carbonil este foarte reactivă. Factorul determinant al reactivităţii grupării carbonil îl constituie, conform celor arătate, polaritatea ei determinată de efectul -I al oxigenului şi de polarizabilitatea uşoară a electronilor π. Reactivitatea ei deosebită se manifestă prin reacţii de adiţie, de condensare, de oxidare etc.

Reactivitatea grupei carbonil este mai mare la aldehide decît la cetone şi este mai mare atunci cînd este legată de un radical alifatic, decît de unul aromatic. In seria aldehidelor reactivitatea scade, în general, în ordinea $HCHO > CH_3CHO > C_6H_5CHO$, iar în seria cetonelor: $CH_3COCH_3 > C_6H_5COC_6H_5$.

Numeroase reacţii sînt comune aldehidelor şi cetonelor. Aldehidele iau însă parte la unele reacţii care, prin natura lor, nu se pot întîlni la cetone.

In scopuri analitice reacţiile aldehidelor şi cetonelor se pot grupa după cum urmează:

- reacţii de culoare, mai mult sau mai puţin caracteristice, unele dintre ele putînd servi la diferenţierea aldehidelor de cetone;

- reacţii de adiţie la dubla legătură a carbonilului, comune aldehidelor şi cetonelor;

- reacţii de condensare, în urma cărora se crează o nouă legătură C-C, sau legătura C-N, ca rezultat al interacţiunii între combinaţiile carbonilice şi diferiţi reactanţi;

- reacţii de oxidare specifice aldehidelor, în care grupa carbonil funcţionează ca reducător, oxidîndu-se pînă la grupă carboxil (-C(=O)OH).

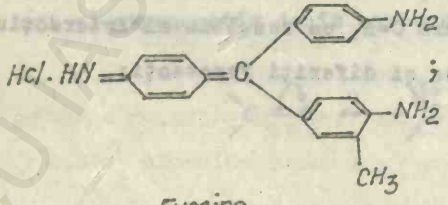
Reacţii de culoare

Se deosebesc reacţii pentru aldehide (reacţia Schiff cu fucsina decolorată cu dioxid de sulf, reacţia cu acidul p-diazobenzen - sulfonic, reacţia cu fenol şi acid sulfuric concentrat, reacţia Angeli-Rimini etc. şi reacţii pentru cetone (reacţia bromnitrozoderivaţilor etc.).

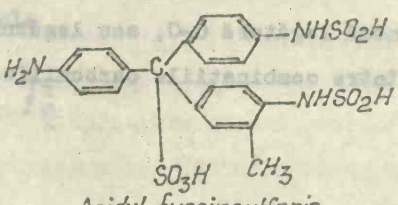
Reacţia cu fucsina decolorată cu dioxid de sulf (Reacţia Schiff)

Recunoaşterea aldehidelor prin această reacţie se bazează pe faptul că o soluţie apoasă diluată de fucsină decolorată cu dioxid de sulf, care constituie reactivul Schiff, devine roşie (roz) pînă la violet, în prezenţa aldehidelor.

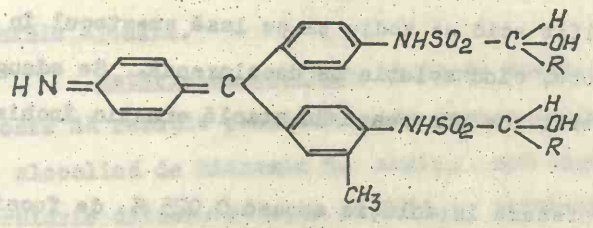
Fucsina sau rozanilina este un derivat de trifenilmetan (un colorant din clasa trifenilmetanului) a cărei culoare este determinată de structura chinoidă; acidul fucsinsulfonic (reactivul Schiff), neavînd structură chinoidă, nu este colorat. Culoarea produşilor de reacţie cu aldehide este o consecinţă a structurii lor chinoide.



Fucsina



Acidul fucsinsulfonic



Produs de reacţie colorat

Observaţii

- Intrucît prin pierderea dioxidului de sulf soluţia de fucsină se colorează de la sine, este bine ca reacţia să se efectueze la rece, într-o eprubetă astupată cu un dop.

- Dacă aldehida este solidă, se mojarează fin şi se lucrează direct cu ea.

- Glioxalul, aldehidele α,β - nesaturate bine purificate, precum şi hidroxialdehidele aromatice, nu dau această reacţie.

- Combinaţiile în care funcţia aldehidică este mascată, cum este de exemplu glucoza, nu dau această reacţie.

- In schimb, reacţia Schiff este dată şi de următoarele substanţe: acetonă, cazeina, de albumina din ser şi din ouă, de zaharoză etc.

Materialul necesar. Aldehidă formică sau altă aldehidă, reactiv Schiff (care necesită: fucsină, soluţie de $NaHSO_3$ 28 % HCl concentrat; sticlă de 1 litru, cilindru gradat); eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică (2 picături) aldehidă, se adaugă 1-2 ml reactiv Schiff şi apoi se agită bine soluţia (se scutură eprubeta). In decurs de 15 minute apare o coloraţie roşie (roz) - violetă.

Prepararea reactivului Schiff. a) Intr-un litru de apă distilată se dizolvă 1 g de fucsină, se adaugă 20 ml dintr-o

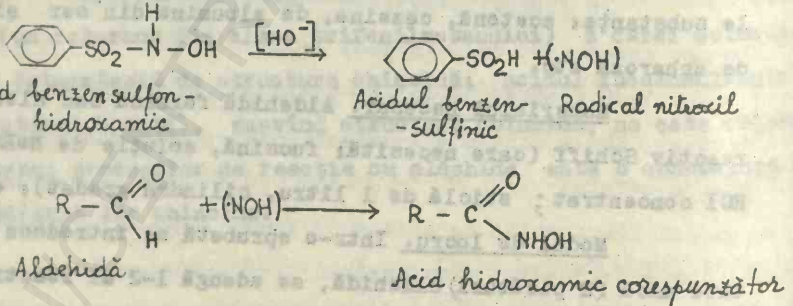
soluție de % sulfit acid de sodiu și se lasă amestecul în repaus timp de circa o oră, cînd soluția se decolorează. Se adaugă apoi ml HCl concentrat. Se păstrează în sticlă ermetic închisă, la întuneric.

b) Se prepară în soluție apoasă 0,025 % de fucsină și se decolorează prin barbotare de SO_2 (a se evita excesul de SO_2).

Reacția cu acidul benzen-sulfon-hidroxamic (Reacția Angeli-Rimini)

Acidul benzen-sulfon-hidroxamic se descompune în soluție bazică punînd în libertate (așa cum se admite de obicei), radicalul nitroxil care reacționează cu aldehidele formînd acidul hidroxamic corespunzător. Acesta, în prezența clorurii de fer (III) dă o coloratie roșie-intensă, datorită formării unei combinații complexe solubile, colorate.

Acizii hidroxamici formează cu acetatul de cupru (II) săruri insolubile, ceea ce permite separarea aldehidelor de cetone.



Observații. Unele aldehide aromatice (o-nitro-benzaldehida, aldehida salicilică, p-dimetil-amino-benzaldehida etc.) nu dau această reacție.

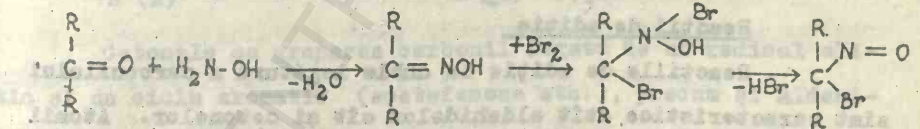
Unele cetone reacţionează pozitiv însă numai în mediu puternic alcalin.

Materialul necesar. Aldehidă acetică, sau altă aldehidă care dă reacţie pozitivă, acid benzen-sulfonhidroxamic, soluţie alcoolică de hidroxid de sodiu, apă distilată, eter, acid clorhidric diluat, soluţie de $FeCl_3$; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă conţinînd o cantitate mică de probă dizolvată în alcool etilic se adaugă o cantitate egală de acid benzen-sulfon-hidroxamic şi un mic exces de hidroxid de sodiu 2n. După 15 minute se acidulează cu acid clorhidric diluat (indicator hîrtie roşu de Congo) şi apoi se adaugă o picătură dintr-o soluţie de $FeCl_3$. Testul este pozitiv dacă apare o coloraţie roşie intensă.

Reacţia brom-nitrozo-derivaţilor (Reacţia Piloty)

Această reacţie de recunoaştere pentru cetone se bazează pe transformarea lor în oxime, care în prezenţa piridinei adiţionează brom, formînd brom-nitrozo-derivaţi coloraţi în verde sau albastru, uşor solubili în eter:



Paralel cu această reacţie se formează produşi de adiţie ai bromului la piridină coloraţi în brun. Pentru a-i descompune se adaugă la urmă puţină apă oxigenată.

Observaţie. Unele cetone ca acetofenona, camforul etc., nu dau această reacţie.

Materialul necesar. Acetonă, soluţie apoasă de clorhidrat de hidroxilamină $NH_2OH.HCl$ 10 %, soluţie diluată de hidroxid de sodiu aproximativ 5 % , piridină , eter etilic, apă oxigenată; eprubete.

Modul de lucru. Într-o eprubetă se introduc cîteva picături de acetonă care trebuie să fie neutră (se verifică în prealabil), se adaugă 2-3 picături dintr-o soluţie apoasă de clorhidrat de hidroxilamină 10 % şi 2-3 picături soluţie de NaOH de concentraţie aproximativ 5 %. Se agită bine, se adaugă o picătură de piridină şi apoi o cantitate de eter suficientă ca să formeze un strat nu prea gros deasupra soluţiei iniţiale. Agitînd mereu, se adaugă picătură cu picătură apa de brom pînă cînd eterul se colorează în galben sau verde. Se adaugă 1 ml de apă oxigenată. Prin agitare uşoară se favorizează descompunerea produşilor brom-piridinici galbeni, iar eterul se colorează în verde sau în albastru, culoare caracteristică brom-nitrozoderivaţilor.

Reacţii comune aldehidelor şi cetonelor

Reacţii de adiţie

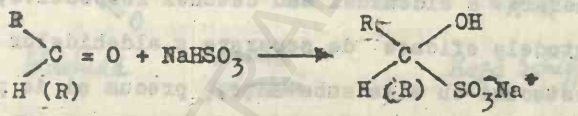
Reacţiile de adiţie la dubla legătură a carbonilului sînt caracteristice atît aldehidelor cît şi cetonelor. Atomii şi grupele de atomi cu electroni neparticipanţi, adică anionii (reactanţii nucleofili), se adiţionează la carbonul polarizat cationic al grupei carbonil, iar protonii sau unii cationi (reactanţii electrofili) se adiţionează la oxigenul polarizat anionic al acestei grupe. Tendinţa de formare şi stabilitatea

produşilor de adiţie depind de natura substituenţilor existenţi în vecinătatea atomului de carbon al grupei carbonil (în poziţia α). Din punct de vedere analitic, prezintă importanţă reacţia cu sulfit acid de sodiu şi reacţia cu acid cianhidric anhidru.

Reacţia cu sulfit acid de sodiu

Aldehidele reacţionează în general uşor cu sulfitul acid de sodiu, $NaHSO_3$, formînd produşi de adiţie frumos cristalizaţi, anume săruri ale acizilor α-hidroxisulfonici respectivi, cunoscute sub denumirea de "combinaţii bisulfitice", substanţe în general greu solubile în soluţie apoasă saturată de $NaHSO_3$. Dintre cetone, mai uşor reacţionează α-metil-cetonele alifatice inferioare. Cetonele alifatice superioare adiţionează în general foarte încet $NaHSO_3$, iar în ce priveşte cetonele aromatice, multe dintre ele reacţionează foarte încet cu sulfitul acid de sodiu, sau nu reacţionează de loc (benzofenona etc.).

Combinaţiile bisulfitice se formează conform reacţiei:



Cetonele cu gruparea carbonil legată de un radical alifatic şi un ciclu aromatic (acetofenona etc.), precum şi aldehidele şi cetonele steric împiedicate, nu dau această reacţie.

Materialul necesar. Aldehidă, cetonă, soluţie concentrată (circa 40 %) de sulfit acid de sodiu; eprubete.

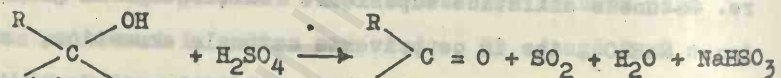
Modul de lucru. O cantitate mică din proba de cercetat în soluţie apoasă sau alcoolică (după caz) se agită bine, într-o eprubetă, cu de 5 ori cantitatea de soluţie $NaHSO_3$ 40 %.

Testul este pozitiv, dacă cristalele combinaţiei bisulfitice se separă imediat sau după o bună agitare.

Observaţii. Dacă aldehida sau cetona este lichidă, se poate folosi ca atare. Dacă proba de cercetat este solidă, însă greu solubilă în apă, se face o soluţie alcoolică cît mai concentrată.

Fiind săruri, combinaţiile bisulfitice sînt în general uşor solubile în apă, mai greu solubile în alcool şi practic insolubile în eter.

Combinaţiile bisulfitice tratate cu acizi minerali (de obicei se foloseşte H_2SO_4 de concentraţie 50 %) regenerează aldehida sau cetona respectivă:



Pe proprietatea de formare a produşilor bisulfitici şi apoi de regenerare a aldehidei sau cetonei respective, se bazează una din metodele eficace de separare a aldehidelor şi cetonelor din amestecuri cu alte substanţe, precum şi de purificare a compuşilor carbonilici respectivi. In acest caz se ţine seama de sensibilitatea unor aldehide şi cetone la acţiunea alcaliilor şi acizilor. De aceea se recomandă, de exemplu, antrenarea imediată cu vapori a aldehidei sau cetonei regenerate.

Reacţii de condensare

Din această categorie fac parte reacţiile între compuşii carbonilici şi diferiţi reactanţi, în urma cărora se creează noi legături C-C sau legături C-N.

Legătura C-C poate fi creată fie printr-o reacţie de adiţie, fie printr-o reacţie de substituţie, respectiv de eliminare, între combinaţia carbonilică (componenta carbonilică)

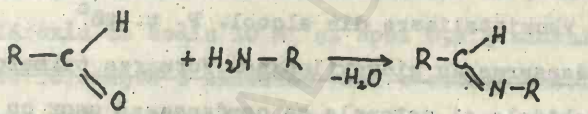
şi un reactant (componenta metilenică) conţinînd grupe -CH_3, >CH_2, >CH, în care atomii de hidrogen au reactivitatea mărită prin vecinătatea unei grupe reactivante sau acidifiante: CO, COOH, CN, NO_2 etc.

Legăturile C-N se creează prin condensarea combinaţiilor carbonilice cu compuşi azotaţi: cu amoniacul, cu aminele primare şi cu cele secundare, cu hidroxilamina, cu hidrazina, cu fenilhidrazina etc.

Condensarea cu aminele primare. Formarea bazelor Schiff

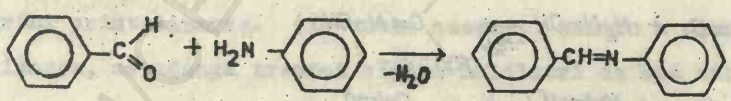
Aldehidele reacţionează uşor cu aminele primare, R-NH_2, cu sau fără dizolvant (după caz) rezultînd produşi de condensare numiţi azometine sau baze Schiff.

Reacţia are loc prin simpla amestecare a reactanţilor sau a soluţiilor lor.



Aldehidă — Amină primară — Bază Schiff

De exemplu, din aldehidă benzoică şi anilină se obţine benzilidenanilina:



Benzilidenanilina

Bazele Schiff obţinute din aldehide aromatice şi amine aromatice, numite şi anili, sînt stabile . Cele rezultate din

aldehide şi amine alifatice, respectiv din aldehide alifatice şi amine aromatice, sînt nestabile transformîndu-se extrem de uşor în alţi compuşi.

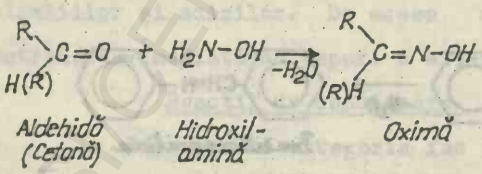
Cetonele se condensează mai greu cu aminele primare, uneori fiind necesari catalizatori energici (HCl, $ZnCl_2$).

Materialul necesar. Aldehidă benzoică sau altă aldehidă, anilină, alcool etilic; eprubetă, baghetă de sticlă, bec de gaz, baie de apă.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă 1 ml de aldehidă benzoică, se adaugă 1 ml anilină şi apoi se încălzeşte 5-10 minute la o flacără foarte mică sau pe baie de apă. Se răceşte puternic, se adaugă cîteva picături de alcool şi se freacă energic pereţii eprubetei cu o baghetă de sticlă, pînă cînd baza Schiff formată (benzilidenanilina), la început uleioasă, precipită (se prinde total într-o masă cristalină). Se purifică prin recristalizare din alcool. P. t. 48°.

Condensarea cu hidroxilamină. Formarea oximelor.

Aldehidele şi cetonele se condensează uşor cu hidroxilamina, NH_2-OH, formînd oxime (aldoxime, respectiv cetoxime), substanţe cristaline cu puncte de topire caracteristice.



Prin încălzire cu un acid diluat, oximele se scindează în hidroxilamină şi aldehidă sau cetonă iniţială.

Observaţie. Intrucît mai sînt şi alte funcţiuni car reacţionează cu hidroxilamina, de exemplu unii acizi carboxilici şi esterii lor (formare de acizi hidroxamici), unii eteri şi lactone, o reacţie pozitivă de oximare nu este suficientă pentru identificarea aldehidelor şi cetonelor.

Materialul necesar. Aldehidă benzoică, $C_6H_5 - CHO$ sau altă aldehidă, acetonă $CH_3 - CO - CH_3$ sau o altă cetonă, clorhidrat de hidroxilamină $NH_2OH.HCl$, alcool etilic, carbonat de sodiu anhidru, soluţie de hidroxid de sodiu 10 %; eprubete, flacon Erlenmayer, amestec răcitor de ghiaţă şi sare; baie de apă, bec de gaz, dispozitiv pentru filtrare la trompă, hîrtie de filtru.

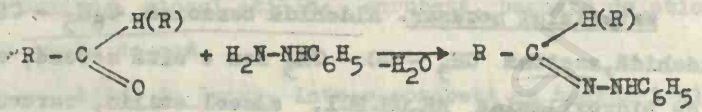
Modul de lucru. Intr-un flacon Erlenmayer mic se dizolvă 0,5 g clorhidrat de hidroxilamină în 3 ml apă, se adaugă 2 ml hidroxid de sodiu 10 % şi apoi 0,2 g aldehidă, sau cetonă. (dacă se foloseşte o aldehidă sau o cetonă insolubilă în apă, se adaugă în amestec cantităţi mici de alcool şi se agită bine de fiecare dată pentru a obţine o soluţie limpede). De exemplu, dacă reacţia se face cu aldehida benzoică, amestecul se încălzeşte într-o baie de apă timp de 10 minute, apoi se răceşte cu ghiaţă, frecînd cu o baghetă de sticlă pentru a grăbi cristalizarea. (In unele cazuri, pentru a uşura cristalizarea, se adaugă treptat cîţiva mililitri de apă sub agitare cu bagheta).

Pentru purificare, oxima poate fi recristalizată după caz din alcool diluat sau din apă.

Condensarea cu fenilhidrazina. Formarea fenilhidrazonelor

Aldehidele şi cetonele se condensează uşor cu fenil-

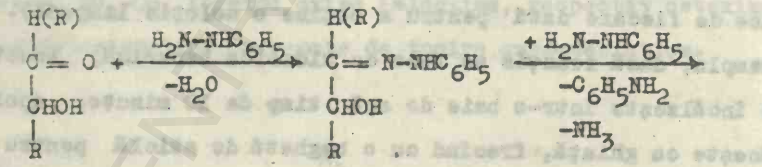
nidrazina şi cu unii derivaţi, cum este de exemplu 2,4-dinitrofenilhidrozina, formînd fenilhidrazone, respectiv 2,4-dinitrofenilhidrazone, substanţe cristaline, cu puncte de topire caracteristice. In cazul fenilhidrazinei are loc reacţia:

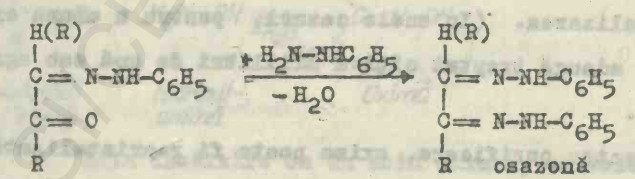


Aldehidă sau cetonă — Fenilhidrazină — Fenilhidrazonă

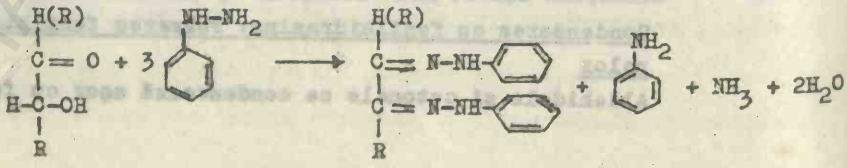
Prin încălzire cu un acid mineral, fenilhidrazonele hidrolizează, cu regenerarea compusului carbonilic iniţial.

In cazul α-hidroxiadehidelor şi α-hidraxicetonelor, în general în cazul substanţelor care în poziţia α faţă de grupa carbonil conţin gruparea $>$CHOH (de alcool secundar), aceasta se poate oxida sub acţiunea fenilhidrazinei pînă la carbonil, rezultînd ca prod'' final al reacţiei o α-dihidrazonă (1,2-dihidrazonă), care poartă denumirea de osazonă:





deci:



Observaţie. Fenilhidrazina, în atingere cu pielea, poate da arsuri greu vindecabile ş. de aceea se va lucra cu multă atenţie.

Materialul necesar. Aldehidă, cetonă, fenilhidrazină, acid acetic glacial, acetat de sodiu cristalizat, alcool etilic, apă distilată; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru.

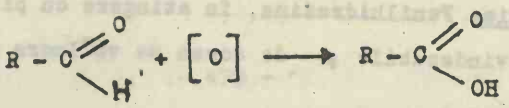
1. Intr-o eprubetă se dizolvă în apă sau în alcool(după caz) puţină aldehidă sau cetonă (5-6 picături dacă este lichidă sau un vîrf de spatulă dacă este solidă), se adaugă 5-6 picături de fenilhidrazină şi circa 10 picături de acid acetic glacial. Se agită bine şi apoi se fierbe cîteva minute. Prin răcire, sau la adăugare de apă, precipită fenilhidrazona respectivă, care se poate purifica prin recristalizare din alcool sau benzen, sau din alt dizolvant potrivit.

2. Intr-o eprubetă se dizolvă puţin clorhidrat sau sulfat de fenilhidrazină în apă, în care s-a dizolvat în prealabil o cantitate aproape dublă de acetat de sodiu cristalizat. Se adaugă o soluţie apoasă sau alcoolică de aldehidă sau cetonă, se agită bine şi apoi se încălzeşte la fierbere. Rezultă fenilhidrazona corespunzătoare, care se separă şi se purifică prin recristalizare din alcool sau benzen.

Reacţii specifice aldehidelor

Oxidarea aldehidelor

Aldehidele sînt foarte sensibile la oxidare, transformîndu-se uşor în acizi carboxilici cu acelaşi număr de atomi de carbon:



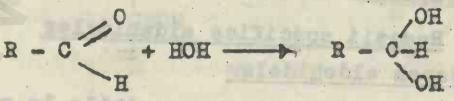
Oxidarea aldehidelor se realizează fie cu agenţi oxidanţi, fie direct cu oxigenul elementar din aer (autooxidare).

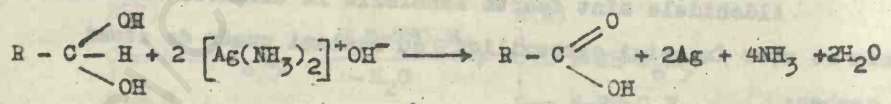
Fiind foarte uşor oxidabile, aldehidele sînt reducători puternici şi spre deosebire de cetone, care nu au proprietăţi reducătoare, aldehidele reduc ionii metalelor grele în soluţie alcalină apoasă. Pe această proprietate se bazează principalele reacţii de identificare a aldehidelor şi de diferenţiere faţă de cetone, cum sînt reacţiile Tollens şi Fehling etc.

Reacţia Tollens (Reducerea ionilor de argint)

Această reacţie se bazează pe proprietatea aldehidelor de a reduce soluţiile amoniacale de azotat de argint (reactivul Tollens), cu depunere de argint metalic, sub forma unei oglinzi de argint, (reacţie de diferenţiere de cetone).

Reactivul Tollens este o soluţie apoasă de hidroxid de argint amoniacal (diaminoargentic) $[Ag(NH_3)_2]OH$. Prin încălzirea acestui reactiv în prezenţa unei aldehide, aceasta este oxidată la acid carboxilic pe seama complexului diaminoargentic care este redus la argint metalic. Admiţînd că aldehida reacţionează sub formă de hidrat, au loc următoarele reacţii:





Hidratul aldehidei — Hidroxid diaminoargentic — Acid carboxilic

Observaţii. Reuşita oglinzii de argint depinde de gradul de curăţenie al eprubetei şi de concentraţia aldehidei; soluţiile mai diluate dau oglinzi mai frumoase.

- Reacţia nu este absolut specifică numai aldehidelor, fiind dată şi de alte substanţe organice reducătoare: polifenoli, unele amine aromatice, unii alcaloizi etc.

Modul de lucru

1. Intr-o eprubetă perfect curată se introduc circa 3 ml soluţie diluată de aldehidă şi se adaugă cîteva picături de reactiv Tollens. Imediat, sau peste cîtva timp, pe pereţii eprubetei apare o oglindă de argint. Reacţia poate fi accelerată prin uşoară încălzire.

2. Conform unei alte metode se procedează astfel: într-o eprubetă curată se toarnă 2 ml soluţie de azotat de argint 5 %, se adaugă o picătură de NaOH 10 % şi apoi, sub agitare, se adaugă picătură cu picătură soluţie diluată (2 %) de amoniac, pînă la dizolvarea precipitatului care se formează iniţial (Ag_2O). Se introduc în soluţia astfel obţinută, în care se află hidroxid diaminoargentic $[Ag(NH_3)_2]^+OH^-$ (reactivul Tollens), cîţiva mililitri din soluţia nu prea diluată de aldehidă. Se observă apariţia unui precipitat cenuşiu sau depunerea argintului metalic sub formă de oglindă (la încălzire uşoară). Au loc reacţiile:

$$AgNO_3 + NH_4OH \longrightarrow NH_4NO_3 + AgOH$$

$$AgOH + 2\ NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]OH + 2\ H_2O$$

$$2\ [Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow Ag_2O + 4\ NH_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + R-C\overset{O}{\underset{H}{=}} \longrightarrow R-COOH + 2\ Ag$$

Prepararea reactivului Tollens. Intr-o sticlă de reactivi de culoare brună, de mărime potrivită, se dizolvă 5 g azotat de argint în 50 ml apă distilată. Sticla se închide bine şi se păstrează la întuneric (Tollens I). Intr-o altă sticlă se face o soluţie de 5 g hidroxid de sodiu în 50 ml apă distilată (Tollens II). Cele două soluţii se păstrează separat. Inainte de întrebuinţare se amestecă volume egale din ambele soluţii, cînd precipită oxidul de argint Ag_2O care, prin adăugare de hidroxid de amoniu (NH_4OH) diluat, picătură cu picătură, se dizolvă. Au loc reacţiile:

$$2\ AgNO_3 + 2\ NaOH = Ag_2O + 2\ NaNO_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + 4\ NH_3 + H_2O = 2\left[Ag\ (NH_3)_2\right]^{+}OH^{-}$$

Cu soluţia clară, obţinută astfel (reactivul Tollens), care conţine complexul hidroxid diaminoargentic, se efectuează reacţia de reducere cu formarea oglinzii de argint.

Reducerea ionilor de cupru (Reacţia Fehling)

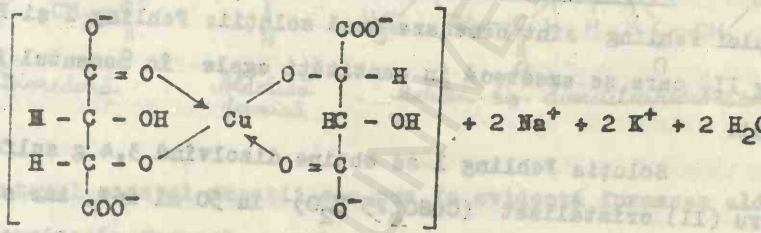
Această reacţie se bazează pe proprietatea aldehidelor de a reduce pînă la oxid de cupru (I) soluţiile alcaline ale ionului Cu^{2+}, în cazul de faţă reactivul Fehling, care se obţine prin amestecarea soluţiilor Fehling I şi Fehling II (soluţie apoasă de sulfat de cupru (II) alcalinizată cu hidroxid de sodiu sau de potasiu, respectiv soluţie de tartrat de sodiu şi de potasiu), cînd se formează o combinaţie complexă solubilă în apă, pe care o colorează în albastru.

Această combinaţie complexă, în care Cu este tetracoordinat, se descompune prin încălzire, rezultînd printre altele substanţe şi oxidul de cupru (II), CuO (negru). Dacă reacţia

are loc în prezenţa unei aldehide alifatice R - C(=O)H, aceasta este oxidată la acid, R - C(=O)OH, pe seama oxidului de cupru (II) care este redus la oxid de cupru (I), Cu_2O (roşu-cărămiziu).

$$(Cu^{2+} + SO_4^{2-}) + 2\,(Na^+ + OH^-) = Cu(OH)_2 + (2Na^+ + SO_4^{2-})$$

$$Cu(OH)_2 + 2 \left\{ \begin{matrix} COO^- \\ | \\ (HC - OH)_2 \\ | \\ COO^- \end{matrix} + 2\,K^+ + 2\,Na^+ \right\} \longrightarrow$$



albastru

$$2\,Cu^{2+} + R\text{-}CHO + 4\,OH^- \longrightarrow Cu_2O + RCOOH + 2\,H_2O$$

pp.roşu

Observaţie. Aldehidele aromatice, cu excepţia 2,4 - dihidroxibenzaldehidei, şi cetonele, cu excepţia hidroxicetonelor, nu reduc reactivul Fehling.

Materialul necesar. Aldehidă, soluţie Fehling (I), soluţie Fehling (II), respectiv: sulfat de cupru (II) cristalizat, tartrat dublu de sodiu şi potasiu (sare Seignette), hidroxid de sodiu sau de potasiu, apă distilată; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se face un amestec din

părți egale de soluție Fehling I și soluție Fehling II, în total 10 ml; apoi se adaugă 0,25-0,5 g substanță de cercetat. Se astupă eprubeta cu un dop și se lasă în repaus cîteva minute. Apoi se încălzește cu precauție, iar la nevoie se fierbe cîteva minute. Testul este pozitiv, dacă, apare un precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (II).

Prepararea reactivului Fehling. Pentru obținerea reactivului Fehling sînt necesare două soluții: Fehling I și Fehling II, care se amestecă în cantități egale în momentul folosirii.

Soluția Fehling I se obține dizolvînd 3,4 g sulfat de cupru (II) cristalizat ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$) în 50 ml apă, iar soluția Fehling II se obține dizolvînd 13,7 g tartrat de sodiu și potasiu (sare Seignette) KOOC - CH (OH)-CH (OH) - COONa și 5 g hidroxid de sodiu, în 50 ml apă.

Prin amestecarea celor două soluții în volume egale, se obține reactivul Fehling colorat în albastru intens, datorită complexului cuprio care se formează.

Condensarea aldehidelor cu 5,5-dimetil-dihidrorezorcina (dimedona)

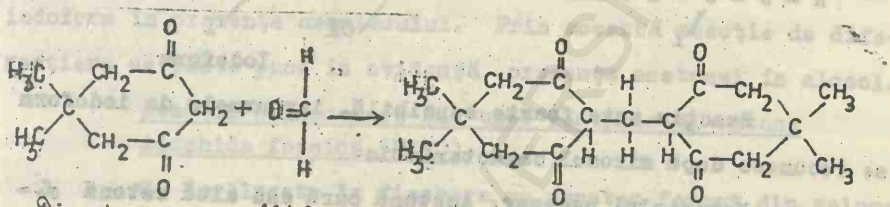
Aldehidele, în special cele alifatice se condensează ușor cu 5,5-dimetil-dihidrorezorcina, numită dimedonă. Produsul de condensare se formează cantitativ separîndu-se sub forma unui precipitat insolubil în mediul de reacție. Randamentul fiind cantitativ, produsul de condensare se poate determina gravimetric. Reacția se bazează pe posibilitatea metilenului activ din molecula dimetil-dihidrorezorcinei de a reacționa cu atomul de oxigen al funcției aldehidice.

Deosebit de uşor se condenseazã dimedona cu aldehida formicã şi cu alte aldehide alifatice inferioare.

Reacţia cu dimedona se foloseşte în analiza chimicã calitativã şi cantitativã pentru identificarea, respectiv determinarea cantitativã a aldehidei formice şi a altor aldehide.

In cazul condensãrii dimedonei cu aldehida formicã rezultã metilen-bis-dimetil-dihidrorezorcina:

2.



Dimedonã — Aldehidã formicã — Metilen-bis-dimetildihidrorezorcinã

Cu ajutorul acestei reacţii s-a pus în evidenţã formarea aldehidei formice în frunzele verzi.

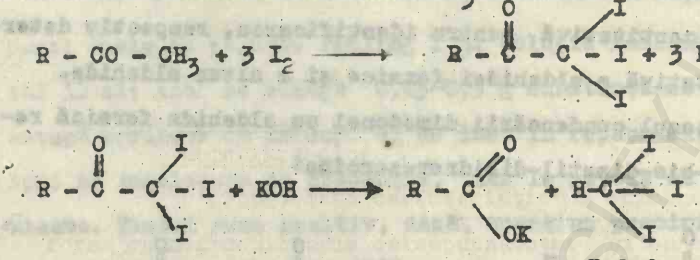
Materialul necesar. Aldehidã formicã (soluţie 40 %) soluţie apoasã de dimedonã, eprubetã, bec de gaz, dispozitiv pentru filtrare, dispozitiv pentru determinarea punctului de topire.

Modul de lucru. Intr-o eprubetã se toarnã puţinã soluţie apoasã de aldehidã formicã 40 %, se adaugã o soluţie apoasã de dimedonã, se agitã puţin şi se încãlzeşte. Se observã apariţia unor floccane de metilen-bis-dimetil-dihidrorezocinã, care se filtreazã şi se recristalizeazã dintr-un amestec de alcool şi apã. P.t.189°C.

Reacţia iodoformului (reacţia de recunoaştere a cetonelor α- metilate)

Cetonele α- metilate (acetona, $CH_3 - CO - CH_3$, meti-

letil - cetona, $CH_3-CO-C_2H_5$, etc.), prin tratare cu iod în soluţie alcalină, formează iodoform (CHI_3):



Iodoform

Reacţia este foarte sensibilă, iar urmele de iodoform se recunosc după mirosul caracteristic.

Materialul necesar: Acetonă pură sau altă cetonă α-metilată, soluţie de hidroxid de potasiu, soluţie de iod în iodură de potasiu, soluţie apoasă de amoniac, NH_4OH, apă distilată, soluţie alcoolică de iod sau tinctură de iod; eprubete, bec de gaz, dispozitiv pentru filtrare în trompă, termometru.

Modul de lucru.

1. Într-o eprubetă se toarnă 1-2 ml acetonă sau altă cetonă α- metilată, se adaugă 2-4 picături dintr-o soluţie apoasă de hidroxid de potasiu şi apoi se încălzeşte la 50-60°C. Se adaugă cu picătura soluţie de iod în iodură de potasiu până când lichidul se colorează în galben-deschis, apoi excesul de iod se decolorează adăugând puţin hidroxid. Din soluţie precipită iodoformul sub forma unui precipitat galben cu miros caracteristic, care se separă din amestecul de reacţie prin filtrare.

2. Într-o eprubetă se toarnă puţină acetonă, se adaugă o soluţie apoasă de amoniac şi câteva picături dintr-o soluţie

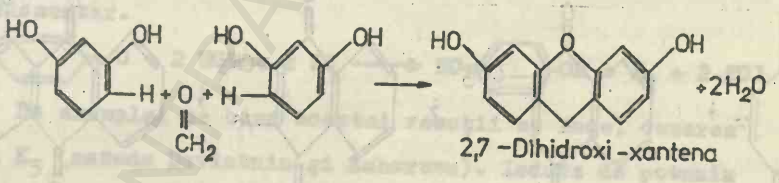
apoasă sau alcoolică de iod (se poate folosi tinctura de iod). Se observă formarea precipitatului şi mirosul caracteristic de iodoform.

Observaţie. Reacţia iodoformului este dată şi de alcoolul etilic care însă, spre deosebire de acetonă, nu formează iodoform în prezenţa amoniacului. Prin această reacţie de diferenţiere se poate pune în evidenţă prezenţa acetonei în alcool.

Reacţii particulare ale unor aldehide şi cetone

Aldehida formică (HCHO)

Se încălzeşte la fierbere un amestec format din volume egale de hidroxid de sodiu 50 %, 0,05 g rezorcină (sau floroglucină) şi soluţie de aldehidă formică; apare o coloraţie galbenă care apoi devine roşie. Reacţia este foarte sensibilă, coloraţia obţinîndu-se la o concentraţie de $1 : 10^6$ în CH_2O. In cazul întrebuinţării rezorcinei are loc următoarea reacţie:



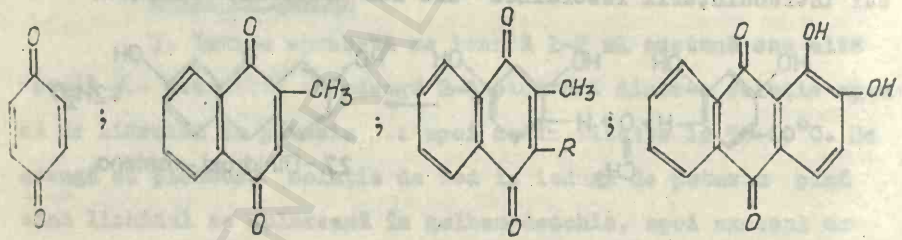
Acetona $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$

- Intr-o eprubetă se introduc cîteva cristale de m-dinitrobenzen , se adaugă cîţiva mililitri soluţie de hidroxid de sodiu şi apoi 2-3 ml de acetonă. Se formează două straturi, cel superior fiind colorat în violet. In general, reacţia are loc cu cetonele enolizabile.

- Prin tratare cu o soluţie de nitroprusiat de sodiu în mediu de amoniac, acetona dă o coloraţie violetă.

CHINONE.

Chinonele sînt dicetone ciclice nesaturate caracterizate printr-o stare chinoidă, care din cauza trecerii uşoare şi reversibile în compuşi aromatici au un caracter chimic particular, care le diferenţiază de alte cetone nesaturate. Chinonele manifestă reacţiile grupei carbonil şi reacţiile compuşilor nesaturaţi. Se cunosc benzochinone, de exemplu para-benzochinona, naftochinone ca de exemplu vitaminele K naturale (posedă în poziţia 3 catene hidrocarbonate cu C_{20}, C_{30}, C_{35}, C_{40} sau C_{45}) şi vitamina K_3 de sinteză (2-metil-naftochinona), antrachinone ca de exemplu alizarina (1,2-dihidroxiantrachinona), primul colorant natural care a putut fi obţinut prin sinteză (se găseşte în rădăcina de roibă sau garanţă), sub formă de glucozid cu o dizaharidă, aşa numitul acid ruberitric, fenantrenchinone etc.



para-benzochinona — Vitamina K_3 — Vitamine K naturale — Alizarina

Reacţii de culoare

Chinonele dau colorаţii caracteristice cu alcalii şi cu acidul sulfuric concentrat.

Acţiunea alcaliilor asupra chinonelor

Chinonele şi în special benzochinona sînt sensibile faţă de alcalii, care le transformă în substanţe brune amorfe, cu

constituţie neprecizată.

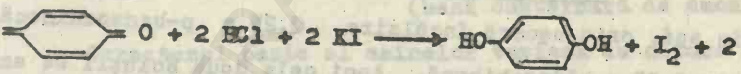
Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă puţină chinonă (cîteva miligrame) în circa 1 ml NaOH diluat şi se observă coloraţia brună închisă a soluţiei respective. Prin acidulare apare un precipitat brun floconos amorf.

Comportarea chinonelor faţă de acidul sulfuric concentrat.

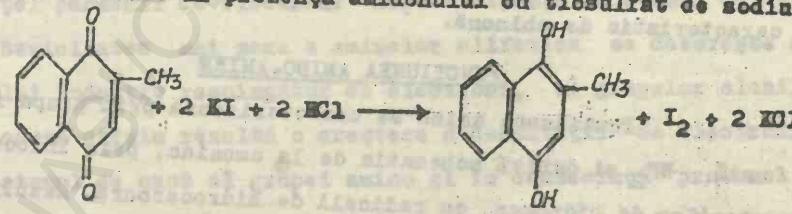
In general, chinonele dau reacţii de culoare cu acidul sulfuric concentrat, molecula lor suferind o transformare profundă, în urma căreia apar substanţe amorfe intens colorate.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă conţinînd puţină chinonă, de exemplu benzochinonă, se adaugă cu picătura H_2SO_4 concentrat. Se obţine o soluţie de culoare galben-deschisă, iar după puţin timp se formează un precipitat de culoare brun-violetă.

O reacţie care poate servi şi la determinarea cantitativă a chinonelor este reducerea lor cu iodură de potasiu în mediu acid (HCl). Apare o coloraţie brună datorită formării iodului elementar.



De exemplu, pe baza acestei reacţii se face, dozarea vitaminei K_3 (metoda Deviatnin şi Zaharova). Iodura de potasiu reduce în mediu acid vitamina K_3 şi se oxidează la iod molecular, care se titrează în prezenţa amidonului cu tiosulfat de sodiu:



Concentrația vitaminei K_3 se exprimă în mg % după formula: Vitamina K_3 mg % = N.8,6.100 în care: N = ml tiosulfat de disodiu folosiți la titrare, 8,6 = mg vitamina K_3 ce corespunde de 1 ml tiosulfat de disodiu 0,1 n.

Identificarea chinonelor prin reacția de formare a chinhidronelor

O proprietate caracteristică a chinonelor este de a forma cu hidrochinonele corespunzătoare și cu mulți alți compuși aromatici, în raportul 1:1, complecși moleculari intens colorați, în general greu solubili, numiți chinhidrone.

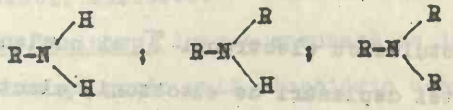
In chinhidronă, chinona și hidrochinona își păstrează individualitatea. In cristalele chinhidronelor, inelele de chinonă și hidrochinonă sînt orînduite alternativ, paralel, la distanțe de 3,1 - 3,2 Å.

Materialul necesar. p-Benzochinonă, hidrochinonă, apă distilată; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. In două eprubete se dizolvă separat în apă, prin ușoară încălzire, 0,25 g p-benzochinonă, respectiv 0,25 g hidrochinonă. Apoi cele două soluții se amestecă și imediat apar cristale aciculare de chinhidronă de culoare verde închis cu reflexe metalice. Prin fierbere cu apă, chinhidrona formată se descompune în componente și apare mirosul caracteristic de chinonă.

FUNCȚIUNEA AMINO. AMINE

Funcțiunea amino se caracterizează prin grupa funcțională $-NH_2$ și derivă schematic de la amoniac, prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali de hidrocarbură. Rezultă astfel amine primare, secundare și terțiare:



Amină primară; Amină secundară; Amină terţiară;

După numărul grupelor amino se deosebesc monoamine şi poliamine, iar după natura radicalului de hidrocarbură se deosebesc amine alifatice, amine aromatice şi amine mixte.

Prin decarboxilarea aminoacizilor rezultă amine.

Bazicitatea aminelor. Formarea sărurilor de amoniu.

Aminele sînt substanţe cu caracter bazic ca şi amoniacul ele formează în soluţie apoasă hidroxizi complet ionizaţi. De exemplu:

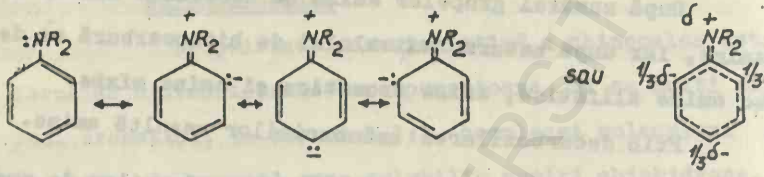
$$RNH_2 + HOH \rightleftharpoons RNH_3^+ + HO^-$$

$$R_3N + H_2O \rightleftharpoons R_3NH^+ + HO^-$$

Hidroxid de trialchil amoniu (bază cuaternară de amoniu)

Caracterul bazic al aminelor variază cu natura şi cu numărul radicalilor din moleculă: aminele alifatice sînt baze mai tari decît amoniacul, iar aminele aromatice sînt baze mai slabe decît amoniacul. Bazicitatea aminelor se datoreşte existenţei perechii de electroni neparticipanţi la atomul de azot. Bazicitatea mai mare a aminelor alifatice se datoreşte efectului inductiv respingător de electroni, al grupelor alchil, din cauza căruia rezultă o creştere a densităţii de electroni la atomul de azot al grupei amino şi în consecinţă protonul se poate lega mai uşor. Bazicitatea mai mică a aminelor aromatice se datoreşte unui efect de conjugare p-π al electronilor

neparticipanţi p ai azotului cu electronii π ai nucleului aromatic. Din cauza acestei deplasări de electroni, electronii neparticipanţi ai atomului azot nu sînt în întregime disponibili pentru a lega un proton.



Proprietăţile bazice ale aminelor se utilizează în analiză pentru identificarea lor. Astfel, aminele reacţionează cu mulţi acizi anorganici (HCl, H_2SO_4 etc.) formînd săruri cristalizate, caracteristice, solubile în apă. De exemplu anilina formează cu acidul clorhidric clorura de fenil-amoniu, care se mai numeşte clorhidrat de anilină:

$$C_6H_5\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow [C_6H_5\text{-}NH_3]^+Cl^- \text{ sau } C_6H_5NH_2\cdot HCl$$

Anilină — Clorhidrat de anilină

In soluţie apoasă, ionii acestor săruri pot fi puşi în evidenţă cu reactivi specifici. De exemplu:

$$[C_6H_5\text{-}NH_3]^+Cl^- + AgNO_3 \longrightarrow [C_6H_5\text{-}NH_3]^+NO_3^- + AgCl$$

Precipitat caracteristic

Din sărurile cu acizii minerali, aminele pot fi puse în libertate prin alcalinizare. De exemplu:

$$[C_6H_5\text{-}NH_3]^+Cl^- + NaOH \longrightarrow C_6H_5NH_2 + NaCl + H_2O$$

Materialul necesar. Anilină, acid clorhidric concentrat, acid sulfuric concentrat, soluţie de hidroxid de sodiu, soluţie

de azotat de argint, soluţie de clorură de bariu, apă distilată; hîrtie de turnesol, eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduc 1-2 ml de anilină şi se adaugă puţin acid clorhidric concentrat. Intrucît reacţia este exotermă conţinutul eprubetei se înfierbîntă, iar clorhidratul de anilină care se formează, se dizolvă. Se răceşte eprubeta cu apă şi se observă separarea clorhidratului de anilină sub formă de cristale.

Reacţii de diferenţiere ale aminelor alifatice de cele aromatice şi mixte

Reacţia cu nitroprusiat de sodiu (pentru aminele alifatice).

Reacţia cu nitroprusiat de sodiu $Na_2\left[Fe(CN)_5NO\right].2H_2O$ este caracteristică pentru aminele alifatice primare, secundare şi terţiare. Se obţin coloraţii caracteristice.

Materialul necesar. Amină alifatică, soluţie apoasă de nitroprusiat de sodiu, acetonă; eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduc 2-3 picături de amină alchilică, 1 ml acetonă şi 3-4 picături dintr-o soluţie apoasă de nitroprusiat de sodiu. Se agită puternic şi se observă apariţia unei coloraţii albastre mai mult sau mai puţin intense, în funcţie de natura aminei.

Reacţia cu dioxid de plumb (reacţia Lauth, pentru amine aromatice).

Această reacţie este caracteristică pentru aminele arilice care dau cu dioxidul de plumb, PbO_2, coloraţii intense, datorită formării unor produşi de oxidare. In soluţii alcoolice nuanţele sînt diferite de cele obţinute în soluţii apoase.

Materialul necesar. Anilină sau altă amină arilică, acid acetic diluat (3:8), dioxid de plumb; sticlă de ceas.

Modul de lucru. Pe o sticlă de ceas se pune o picătură de anilină sau altă amină aromatică, se adaugă 10 picături de acid acetic diluat (3 părți acid și 8 părți apă distilată), iar la marginea soluției obținute se pune un cristal mic de dioxid de plumb. Se observă apariția unei colorații intense, a cărei nuanță depinde de amina arilică cu care se experimentează.

Reacția cu acidul azotos

Reacția cu acidul azotos are loc diferit, în funcție de natura aminelor.

Aminele primare alifatice reacționează cu acidul azotos dînd alcoolul corespunzător și avînd loc eliminarea de azot și apă:

$$R - NH_2 + ON-OH \longrightarrow R - OH + N_2 + H_2O$$

Această reacție servește ca metodă analitică pentru dozarea grupei NH_2, prin măsurarea gaz-volumetrică a azotului degajat (metoda Van Slyke).

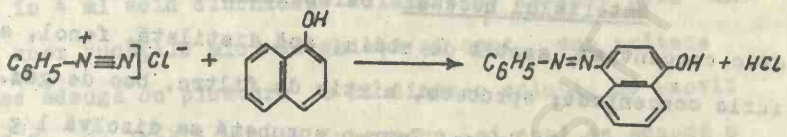
Aminele primare aromatice reacționează cu acidul azotos în soluție acidă, formînd săruri de diazoniu. De exemplu:

$$C_6H_5-NH_2 + ON-OH + HCl \longrightarrow C_6H_5-\overset{+}{N} \equiv N\,]\,Cl^- + 2\,H_2O$$

Fenilamina (anilina) — Clorura de benzendiazoniu (clorura de diazobenzen)

Sărurile de diazoniu sînt foarte reactive și de aceea prezintă o importanță deosebită ca produse intermediare pentru prepararea multor substanțe organice. Ele pot fi identificate foarte ușor prin cuplare cu fenoli în soluție alcalină, sau cu amine aromatice terțiare în soluție acidă, obținîndu-se colo-

ranţi azoici. De exemplu, sarea de diazoniu formată poate fi identificată prin cuplare cu α-naftol, cînd se obţine un colorant azoic, roşu caracteristic:

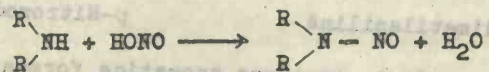


Intrucît sărurile de diazoniu sînt stabile numai la temperaturi joase, reacţia de diazotare (reacţia de preparare a acestor săruri se efectuează între 0° şi $+5^{\circ}C$.

Materialul necesar. Anilină, acid clorhidric concentrat, azotit de sodiu, soluţie de α-naftol în hidroxid de sodiu, apă distilată; eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă 0,5 ml anilină în 1-2 ml acid clorhidric concentrat, se adaugă puţină apă pentru dizolvarea clorhidratului de anilină format, se răceşte şi apoi se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de azotit de sodiu (rezultă acidul azotos necesar diazotării). Soluţia sării de diazoniu răcită, se tratează cu o soluţie de α-naftol în hidroxid de sodiu m (se adaugă în picături sub agitare) şi se observă apariţia unui precipitat roşu, caracteristic.

Aminele secundare reacţionează cu acidul azotos formînd nitrozamine:



Nitrozamină

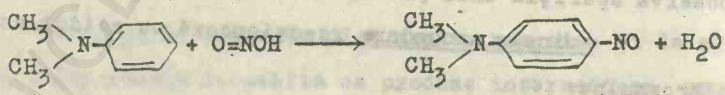
Nitrozaminele dau reacţia Liebermann în prezenţa fenolului şi a acidului sulfuric, prin care pot fi identificate.

Materialul necesar. Difenilamină, alcool, acid clorhidric concentrat, azotit de sodiu, apă distilată, fenol, acid sulfuric concentrat; eprubete, hîrtie de filtru, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă 1 g difenilamină, $(C_6H_5)_2NH$, în 3 ml alcool etilic, prin încălzire. Se răceşte din nou şi se adaugă imediat 0,5 g azotit de sodiu dizolvat în prealabil într-un mililitru de apă distilată. Se răceşte puternic, se observă formarea precipitatului de nitrozamină şi apoi se filtrează; pe filtru rămîn cristale galbene de nitrozamină.

Intr-o eprubetă uscată se introduc cîteva cristale din nitrozamina obţinută, se tratează cu 0,5 g fenol şi se încălzeşte uşor timp de 20 secunde, după care se răceşte şi apoi se adaugă cu precauţie 1 ml acid sulfuric concentrat. Se observă apariţia unor colorataii caracteristice, iar prin diluarea soluţiei coloraţia capătă o nuanţă roşie-intensă.

Aminele terţiare mixte reacţionează cu acidul azotos conducînd la p-nitrozoderivaţii corespunzători. De exemplu:



N-dimetilanilină p-Nitrozodimetil-anilină

Aminele terţiare aromatice formează de asemenea nitrozoderivaţi substituiţi în nucleu, în timp ce aminele terţiare alifatice reacţionează diferit, conducînd la săruri ale acidului azotos.

Materialul necesar. Dimetil-anilină, acid clorhidric diluat, azotit de sodiu-soluţie 20 %, soluţie de hidroxid de sodiu, eter etilic, ghiaţă; eprubete, pîlnie mică de separare, cristalizor.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă 0,5 ml dimetilanilină în 4 ml acid clorhidric diluat, se răceşte prin introducerea unor bucăţele mici de ghiaţă şi apoi, sub agitare energică, se adaugă cu picătura 2 ml dintr-o soluţie de azotit de sodiu 20 %. Se lasă 5 minute în repaus şi apoi se adaugă o soluţie de hidroxid de sodiu, observînd formarea unui precipitat verde de p-nitrozodimetil-anilină, care poate fi extrasă cu eter, cu ajutorul unei pîlnii de separare. Soluţia eterică se lasă să se evapore într-un cristalizator, iar p-nitrozodimetil-anilina rămîne sub formă de foiţe verzi mari care se topesc la 80°C.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

FUNCȚIUNEA CARBOXIL

COMPUȘI CARBOXILICI (ACIZI CARBOXILICI)

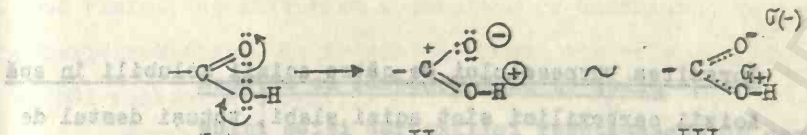
Combinațiile organice care conține în moleculă grupa funcțională carboxil - COOH se numesc acizi organici sau acizi carboxilici.

In funcție de numărul grupelor carboxil existente în moleculă, se clasifică în: acizi mono-, di- și policarboxilici, iar după natura radicalului de care se leagă gruparea carboxil, compușii carboxilici, se împart în acizi saturați (în care carboxilul este fixat pe scheletul unui alcan, sau al unui cicloalcan), acizi nesaturați, (în moleculă se găsesc legături duble sau triple) și aromatici (carboxilul este legat de un radical aromatic).

Reprezentarea obișnuită a grupelor carboxil sub forma unei grupe mixte formate dintr-o grupă carbonil și o grupă hidroxil, $-C\lesssim^{O}_{OH}$ nu redă întocmai structura sa reală.

Structura electronică a grupării carboxil se poate exprima prin structurile limită I, II, III, care explică comportarea sa chimică caracteristică.

Aciditatea mare, adică tendința mare a grupei -OH din carboxil, comparativ cu grupa -OH din alcooli, de a se despărți de proton și de a forma anionul de carboxilat $-COO^-$, precum și lipsa de reactivitate a grupei CO, comparativ cu grupa CO din aldehide și cetone (grupa CO din carboxil nu dă aproape nici una din reacțiile de adiție caracteristice aldehidelor și cetonelor), se explică prin conjugarea de tip p-π în care repartiția electronilor este reprezentată prin structurile limită:



I II III

Datorită conjugării interne din grupa carboxil se micşorează densitatea de electroni la atomul de oxigen de care este legat protonul. Din această cauză protonul este legat mai slab şi este cedat mai uşor decît în cazul alcoolilor.

Combinaţiile carboxilice sînt foarte răspîndite în natură. Aceasta se explică prin faptul că acizii organici sînt produşii finali ai multor reacţii de oxidare şi în consecinţă au o mare stabilitate.

Identificarea acizilor carboxilici

Funcţiunea carboxil, respectiv acizii carboxilici, se pot recunoaşte printr-o serie de reacţii: prin înroşirea turnesolului, prin descompunerea carbonatului acid de sodiu cu degajare de dioxid de carbon, producînd efervescenţă, prin neutralizarea alcaliilor, prin esterificare cu alcooli etc. Însă, pentru a nu ajunge la concluzii eronate, trebuie să se ţină seama de faptul că există clase de substanţe cu caracter acid care dau unele reacţii ale acizilor carboxilici, de exemplu fenolii (mai ales cei substituiţi), acizii: ascorbic, uric, barbituric etc., respectiv, se pot identifica şi doze prin transformarea lor în compuşi în care hidrogenul carboxilic este înlocuit cu un substituent pozitiv (săruri şi esteri) sau grupa hidroxil este înlocuită cu un substituent negativ (cloruri acide, amide, anhidride). Pentru caracterizarea şi identificarea analitică a acizilor se folosesc derivaţi ai lor cu puncte de topire nete (amide, săruri de S-benzil-izotiuroniu etc.).

Inroşirea turnesolului de către acizii solubili în apă

Acizii carboxilici sînt acizi slabi, totuşi destul de tari pentru a schimba culoarea anumitor indicatori: ei înroşesc hîrtia albastră de turnesol, decolorează soluţia de fenolftaleină, care este roşie în prezenţa bazelor etc. Se pot titra volumetric în prezenţa fenolftaleinei sau a metiloranjului.

Caracterul acid al funcţiunii carboxil se datoreşte faptului că hidrogenul carboxilului are caracter ionogen. In soluţie apoasă acizii carboxilici sînt ionizaţi, prin reacţie cu moleculele apei:

$$R - COOH + H_2O \rightleftharpoons R - COO^- + H_3O^+$$

Echilibrul protolitic este mult deplasat spre stînga, deoarece acizii carboxilici sînt acizi slabi.

Observaţie. Comportarea faţă de indicatori nu este selectivă întrucît şi alte substanţe ca anhidridele acizilor, clorurile acizilor, esterii, în general substanţele care prin hidroliză cu apa formează acizi, înroşesc şi ele hîrtia de turnesol.

Materialul necesar. Acid formic, acid acetic sau alt acid carboxilic; sticlă de ceas, baghetă de sticlă, hîrtie de turnesol.

Modul de lucru. Dacă substanţa de cercetat este lichidă se foloseşte ca atare, iar dacă este solidă se dizolvă în apă la rece sau la cald (după caz). Se aduc cîteva picături din lichidul de cercetat pe o sticlă de ceas şi se încearcă soluţia cu hîrtie de turnesol, care în prezenţa acidului se înroşeşte.

Reacţia cu carbonat acid de sodiu

Mulţi acizi carboxilici reacţionează cu carbonatul acid de sodiu sau de potasiu cu degajare de dioxid de carbon. Reacţia se recunoaşte după efervescenţa caracteristică. Rezultă sarea de sodiu, respectiv de potasiu a acidului organic:

$$R - COOH + NaHCO_3 \longrightarrow R - COONa + CO_2 + H_2O$$

Observaţie. Unii acizi carboxilici sînt atît de slabi, încît nu descompun carbonaţii acizi, pe de altă parte există substanţe care deşi nu au grupă carboxil în moleculă descompun carbonatul acid de sodiu cu degajare de CO_2 (acizii sulfonici, trinitrofenolul sau acidul picric şi alte substanţe cu caracter acid). De aceea, încercarea cu carbonat de sodiu nu este hotărîtoare pentru recunoaşterea funcţiei carboxilice şi, în consecinţă, concluziile care se trag din efectuarea acestei reacţii trebuie completate cu alte reacţii ale acestei funcţiuni.

Materialul necesar. Acid acetic sau alt acid carboxilic, carbonat acid de sodiu sau de potasiu, apă distilată, sticlă de ceas, bec de gaz.

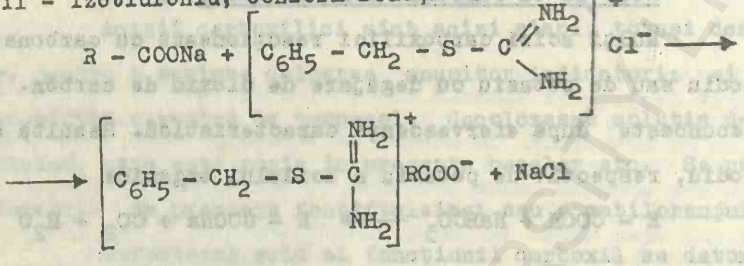
Modul de lucru. Pe o sticlă de ceas se pune puţin carbonat acid de sodiu sau de potasiu pulverizat, se adaugă o picătură de apă, se încălzeşte uşor la flacăra unui bec şi apoi se adaugă o cantitate mică de acid acetic sau de alt acid carboxilic care, dacă este destul de tare, formează sarea alcalină respectivă şi se degajă CO_2 cu efervescenţă.

Esterificarea cu alcooli (v.pg.434)

Identificarea acizilor carboxilici sub formă de săruri de S - benzil - izotiuroniu

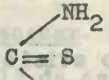
Sărurile alcaline ale acizilor carboxilici reacţionează cu clorura de S - benzil - izotiuroniu, rezultînd săruri de S -

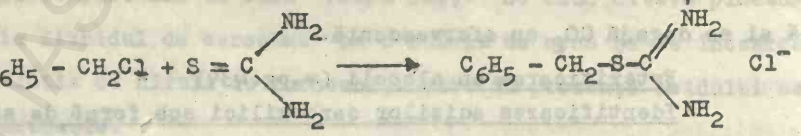
benzil - izotiuroniu, conform reacției:



Materialul necesar. Acid acetic sau alt acid organic, soluție de hidroxid de sodiu 1 n, acid clorhidric diluat, fenolftaleină, hîrtie de turnesol, soluție de turnesol, clorură de S-benzil-izotiuroniu, sau tiouree și clorură de benzil, apă distilată, ghiață, alcool etilic; eprubete, pahare Berzelius, baghetă de sticlă, dispozitiv de filtrare, hîrtie de filtru, bec de gaz, dispozitiv pentru determinarea punctului de topire.

Modul de lucru

a. Prepararea reactivului. Se amestecă cantități echimoleculare de tiouree,  , și clorură de benzil $C_6H_5 - CH_2Cl$ în mediu de alcool și apoi se răcește amestecul cu ghiață. Apar cristale albe de clorură de S-benzil-izotiuroniu, care se separă prin filtrare. Are loc reacția:



Intr-un balon de mărime potrivită se fierbe cu reflux timp de 30 minute, un amestec format din 161 g p,ω-diclor-toluen-

clorură de (p-clor-benzil), 71 g tiouree şi 200 ml alcool etilic. După răcire, se filtrează cristalele de clorhidrat de p-clor-benzil-izotiouree. Se recristalizează din volume egale de apă şi HCl concentrat (p.t.197°C).

b. Obţinerea sării de S-benzil-izotiuroniu a unui acid carboxilic

1. Intr-o eprubetă sau într-un pahar Berzelius mic, se dizolvă sau se face o suspensie de 0,25 g din acidul de cercetat în 5 ml apă caldă; se adaugă 2 picături de fenolftaleină şi apoi se neutralizează cu atenţie, folosind o soluţie de hidroxid de sodiu 1 n. Se adaugă 2 picături dintr-o soluţie de acid clorhidric diluat astfel ca soluţia să fie slab acidă la turnesol. (Dacă se lucrează cu sarea acidului de cercetat, se dizolvă 0,25 g din aceasta în 5 ml apă distilată şi se adaugă 2 picături de acid clorhidric 1 n). Se introduce apoi o soluţie de 1 g clorură de S-benzil-izotiuroniu în 5 ml apă distilată şi se răceşte cu ghiaţă pînă la precipitare completă. Produsul brut se recristalizează din alcool diluat cu apă şi i se determină punctul de topire.

2. Intr-un pahar de laborator de mărime potrivită, se introduce proba cîntărită de acid carboxilic, se neutralizează cu NaOH sau KOH în prezenţa fenolftaleinei şi apoi se adaugă cantitatea echivalentă dintr-o soluţie 10 % de clorhidrat de p-clor-benzil-izotiouree. Cristalizează sarea de S-p-clor-benzil-izotiuroniu a acidului carboxilic. Uneori este necesară răcirea cu gheaţă sau evaporarea în vid a dizolvantului. Produsul de reacţie se recristalizează din dioxan şi se determină punctul de topire.

Observaţie. Săruri mai bine cristalizate se obţin cu bromhidratul de p-brom-benzil-izotiouree. (Se fierbe un amestec format din 62,6 g p-brom-bromură de benzil, 19 g tiouree şi 100 ml etanol.) P.t. 213°C , a cărui soluţie alcoolică fierbinte se toarnă peste soluţia apoasă a sării acidului carboxilic.

Reacţii particulare ale unor acizi carboxilici

Acidul formic HCOOH

- Prin încălzirea acidului formic într-o eprubetă cu puţin acid sulfuric concentrat se degajă oxid de carbon care, fiind aprins la gura eprubetei, arde cu o flacără albastră.

$$H - COOH \longrightarrow H_2O + CO$$

- Datorită structurii ($H - C\overset{O}{\underset{OH}{=}}$) sale, acidul formic are acţiune reducătoare. Astfel, dacă se tratează un formiat în soluţie diluată cu azotat de argint, se separă prin încălzire argint metalic negru:

$$2\ H - COOAg \longrightarrow 2\ Ag + H - COOH + CO_2$$

Dacă soluţia de formiat este concentrată, se precipită formiatul de argint alb (HCOOAg).

Acidul acetic $CH_3 - COOH$

- Acidul acetic concentrat şi acidul acetic glacial, prin esterificare cu alcoolul etilic formează acetatul de etil ($CH_3 - COOC_2H_5$), cu miros specific şi punct de fierbere 77°C.

$$CH_3 - COOH + C_2H_5 - OH \rightleftharpoons CH_3 - COOC_2H_5 + H_2O$$

- Cu o soluţie de clorură de fer (III) în mediu alcalin, acidul acetic dă o coloraţie roşie-brună caracteristică, datorită formării ionului complex triferidiolhexaacetic:

$$8\ CH_3\text{-}COONa + 3\ FeCl_3 + 2\ H_2O \longrightarrow \left[Fe_3 \begin{matrix}(OH)_2 \\ (CH_3COO)_6\end{matrix}\right]^{+} Cl^- +$$

$$+ 8\ NaCl + 2\ CH_3COOH$$

Dacă se diluează cu apă și apoi se încălzește la fierbere, rezultă un precipitat brun de acetat de fer, în urma descompunerii complexului:

$$Fe_3\left[\begin{matrix}(OH)_2 \\ (CH_3COO)_6\end{matrix}\right]^{+} Cl^- + 4\ HOH \longrightarrow 3\ CH_3COOFe(OH)_2 +$$

$$+ 3\ CH_3COOH + HCl$$

Modul de lucru. Se toarnă într-o eprubetă 2 ml acetat de sodiu 20 % și se adaugă 1 ml clorură de fer (III) 1 % ; apare o coloraţie roșie. Se mai adaugă 2 ml apă distilată și se încălzește la fierbere. Apare un precipitat brun.

Acidul oxalic $\begin{matrix}COOH \\ |\\ COOH\end{matrix}$

- Prin tratarea unei soluții ce conține ionul oxalic cu o soluție de diclorură de calciu se formează un precipitat alb de oxalat de calciu, greu solubil în acid acetic, solubil în acizi minerali. De exemplu:

$$(COONH_4)_2^{2-} + CaCl_2 \longrightarrow (COO)_2Ca + 2\ NH_4Cl$$

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce 1 ml dintr-o soluție de oxalat de diamoniu și apoi se adaugă 1 ml dintr-o soluție 10 % de clorură de calciu, cînd apare un precipitat alb. Se încearcă solubilitatea acestui precipitat în acid acetic și acid clorhidric.

- Permanganatul de potasiu în mediu acid oxidează aci-

lui oxalic, cu formare de dioxid de carbon şi apă (acidul oxalic reduce soluţia de permanganat de potasiu):

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O + \frac{5}{2}\ O_2$$

$$5(COOH)_2 + \frac{5}{2}\ O_2 = 10\ CO_2 + 5\ H_2O$$

sau:

$$2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 + 5\ H_2O_2O_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\ H_2O + 10\ CO_2$$

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce 1 ml soluţie de acid oxalic 20 %, se adaugă 1 ml de acid sulfuric diluat şi se încălzeşte. Se adaugă apoi picătură cu picătură o soluţie de permenganat de potasiu 2 % şi se observă decolarea soluţiei de permanganat.

- Prin încălzirea rapidă a acidului oxalic solid rezultă acid formic şi dioxid de carbon; acidul formic, la rîndul lui, se descompune în apă şi oxid de carbon care se degajă. Fiind aprins, arde la gura eprubetei.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{200^\circ} CO_2 + H\text{-}COOH$$

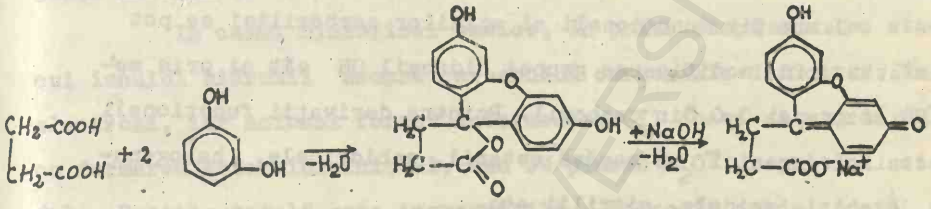
$$H\text{-}COOH \longrightarrow CO + H_2O$$

Modul de lucru. Se introduc într-o eprubetă uscată cîteva cristale de acid oxalic solid, se adaugă cîteva picături de acid sulfuric (care reţine apa) şi apoi eprubeta se încălzeşte cu precauţie. După cîtva timp se observă dezvoltarea unui gaz incolor, care fiind aprins la gura eprubetei arde cu o flacără albăstruie.

Acidul succinic $\begin{matrix} CH_2 - COOH \\ | \\ CH_2 - COOH \end{matrix}$

- Proba fluorescenţei. Intr-o eprubetă se introduc cîte-

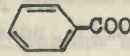
va cristale de acid succinic şi de rezorcină şi apoi se adaugă cîteva picături de acid sulfuric concentrat, pentru a transforma acidul succinic în anhidridă succinică, prin deshidratare. Se topeşte amestecul la flacără apoi se răceşte, se dizolvă în apă şi se adaugă soluţie de hidroxid de sodiu în exces. Apare o coloraţie roşie cu o intensă fluorescenţă verde. Se formează un colorant xantenic. Au loc următoarele reacţii:



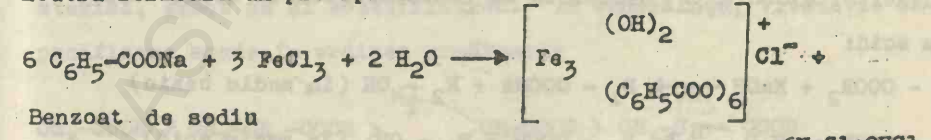
- Cu clorură de calciu, la încălzire, precipită succinatul de calciu:

$$C_4H_6O_4 + CaCl_2 \longrightarrow C_4O_4H_4Ca + 2\,HCl$$

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se face o soluţie neutră de succinat de sodiu sau de potasiu, se adaugă soluţie de diclorură de calciu şi se încălzeşte. Apare un precipitat alb cristalin de succinat de calciu, care prin adăugare de acid acetic diluat se dizolvă (spre deosebire de oxalatul de calciu care este insolubil).

Acidul benzoic 

Cu o soluţie diluată de clorură de fer (III) în mediu neutru formează un precipitat de culoare brună:



Benzoat de sodiu

+ 6NaCl+2HCl

FUNCŢIUNI DERIVATE DE LA ACIZI
(DERIVAŢI FUNCŢIONALI AI ACIZILOR)

Derivaţii funcţionali sînt în general combinaţiile care rezultă prin eliminarea unei molecule de apă între grupa funcţională a unei molecule organice şi o altă moleculă. Prin hidroliza derivaţilor funcţionali se regenerează combinaţia iniţială.

Derivaţii funcţionali ai acizilor carboxilici se pot forma atît prin modificarea grupei hidroxil OH cît şi prin modificarea grupei C=O din carboxil. Printre derivaţii funcţionali ai acizilor organici se numără esterii, anhidridele, halogenurile de acizi, amidele, nitrilii etc.

ESTERI AI ACIZILOR ORGANICI

Esterii acizilor organici sînt foarte răspîndiţi în natură, atît în regnul vegetal cît şi în regnul animal. Numeroşi esteri naturali şi de sinteză sînt deosebit de importanţi din punct de vedere aplicativ.

Pentru identificarea esterilor se folosesc diferite reacţii: reacţia de hidroliză (saponificare), reacţia cu hidroxilamină etc. De obicei, se saponifică esterul şi se identifică individual produşii de scindare.

Hidroliza (saponificarea) esterilor

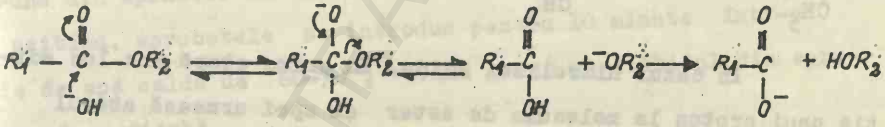
Reacţia inversă esterificării, adică hidroliza esterului, numită saponificare, regenerează substanţele iniţiale (acidul şi alcoolul). Hidroliza se poate efectua în mediu bazic, sau acid:

$$R_1 - COOR_2 + NaOH \longrightarrow R_1 - COONa + R_2 - OH \quad \text{(în mediu bazic)}$$

$$R_1 - COOR_2 + H_2O \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R_1 - COOH + R_2 - OH \quad \text{(în mediu acid)}$$

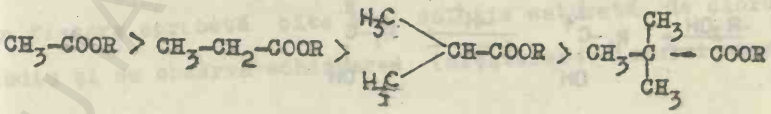
In general, mai uzuală este hidroliza bazică (saponificare), deoarece decurge mai rapid decît cea acidă. Se recurge la hidroliză acidă numai în cazul în care acidul ce se formează nu este stabil faţă de alcalii, cum este de exemplu cazul acizilor graşi halogenaţi.

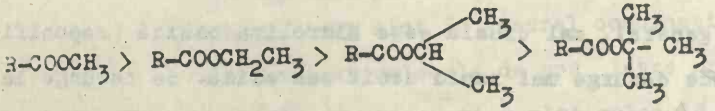
In cazul hidrolizei bazice, în prima etapă are loc atacul ionului hidroxil asupra carbonului carbonilic deficitar în electroni, iar anionul format intermediar (I) poate să piardă OH^- cu formarea esterului iniţial, sau să piardă R_2O^-, rezultînd acidul. Reacţia totală este ireversibilă, întrucît acidul odată format trece imediat în ionul carboxilat, care nu mai este atacat de bază şi, în consecinţă, reacţia decurge în sensul hidrolizei. Mecanismul reacţiei de hidroliză bimoleculară bazică a esterilor poate fi reprezentat astfel:



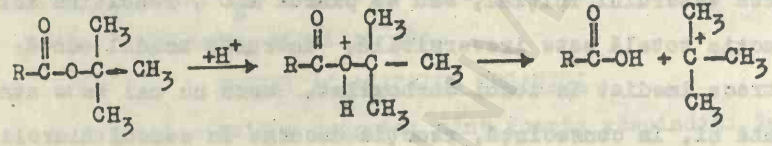
(I)

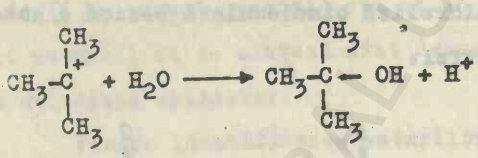
In general, se saponifică mai uşor acei esteri care se formează uşor, ceea ce înseamnă că saponificarea depinde mult de activitatea electrofilă a grupării carbonil, precum şi de factorii sterici, exact ca şi esterificarea. In consecinţă, viteza de saponificare scade în ordinea următoare:



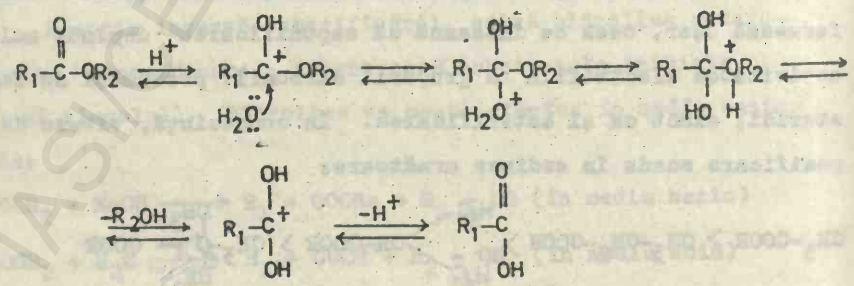


Esterii alcoolilor terţiari se saponifică foarte greu în mediu bazic. In schimb, hidroliza în mediu acid decurge foarte uşor, datorită formării prin intermediul esterului protonat al acidului carboxilic şi a unui cation terţ-alchilic sărac în energie care, în funcţie de condiţiile de reacţie, reacţionează în continuare, rezultînd alcoolul terţiar. De exemplu:





In cazul hidrolizei acide, în prima etapă are loc adiţia unui proton la molecula de ester şi apoi urmează atacul nucleofil de către H_2O, conform următorului mecanism de reacţie:



Modul de lucru. Intr-un balonaş de mărime potrivită, prevăzut cu refrigerent ascendent, se fierbe un amestec format din 2 g ester şi 20 ml hidroxid de sodiu 1 n, pînă la dizolvare. Apoi, o parte din amestecul de reacţie se decantează într-un alt vas şi se foloseşte pentru identificarea acidului carboxilic (v.pag.500), iar restul se saturează cu carbonat de potasiu şi se identifică alcoolul separat prin salifiere.

Materialul necesar. Alcool etilic sau amilic, acid acetic glacial, acid sulfuric concentrat (d = 1,84), acid sulfuric diluat 1:5, hidroxid de sodiu sau de potasiu (soluţie apoasă 20-30 %), soluţie apoasă saturată de clorură de sodiu, apă distilată; eprubete, termometru, baie de apă, pirostie, pipetă, bec de gaz.

Modul de lucru.

1. In două eprubete se amestecă cîte 2 ml de alcool etilic sau amilic, cu cîte 2 ml acid acetic glacial. Apoi într-una din eprubete se adaugă 0,5 ml acid sulfuric concentrat şi agitînd, eprubetele se introduc pentru 10 minute într-o baie de apă caldă de 60-70°, avînd grijă ca lichidul din eprubete să nu fiarbă.

Se răcesc ambele eprubete în apă rece, apoi se adaugă în fiecare cîte 2 ml apă distilată şi se observă mirosul plăcut de ester şi diferenţa între cantităţile de ester din cele două eprubete. Suprafaţa de separaţie dintre straturile de ester şi apă se observă mai bine prin răsucirea eprubetelor. Pentru a micşora solubilitatea esterului în stratul apos, se adaugă în fiecare eprubetă cîte 3 ml soluţie saturată de clorură de sodiu şi se observă schimbarea (creşterea volumului stratului

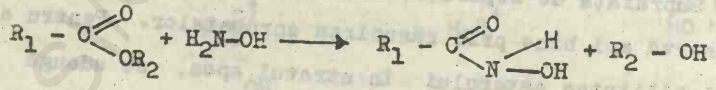
superior de ester).

2. Se scoate cu pipeta stratul superior de acetat de etil sau de amil format şi se introduce în trei eprubete curate, în cantităţi aproximativ egale (cîte 6-8 picături). In fiecare eprubetă se introduce cîte 1 ml apă distilată şi apoi se adaugă într-una din eprubete 1-2 picături de acid sulfuric diluat (1:5), iar în alta 1-2 picături dintr-o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu. Cele trei eprubete se introduc apoi într-o baie de apă caldă (60-70°) şi, agitîndu-le mereu, se observă o diferenţă în ce priveşte viteza de dispariţie a mirosului de ester din eprubete, care este mai mare în cazul hidrolizei în mediu bazic.

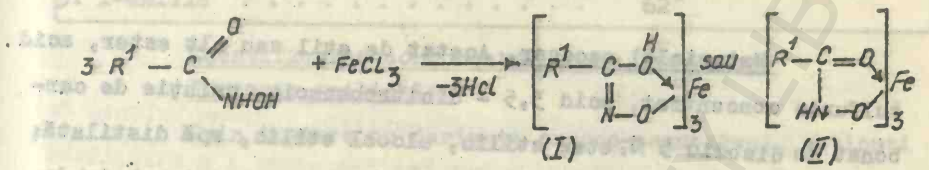
Acidul acetic care se formează prin hidroliza esterului în mediu acid se pune în evidenţă printr-o reacţie caracteristică de recunoaştere, de exemplu cu clorura de fer (III) (v.pag. 505).

Reacţia esterilor cu hidroxilamina
Formarea acizilor hidroxamici

Esterii reacţionează cu hidroxilamina, rezultînd alcoolul şi acidul hidroxamic corespunzător, care se pune în evidenţă prin tratare cu clorură de fer(III); cu ioni de Fe (III) acizii hidroxamici formează săruri complexe colorate intens, în general în violet sau în roşu, cu structură probabilă (I) sau (II):



Ester Hidroxilamină Acid hidroxamic Alcool

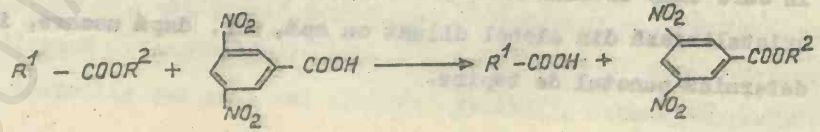


Materialul necesar. Ester etilic sau alt ester, soluţie 5 % clorhidrat de hidroxilamină în alcool metilic, soluţie de hidroxid de potasiu în alcool metilic, hîrtie de turnesol, acid clorhidric diluat, soluţie de clorură de fer (III), bec de gaz, eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduc 1-2 cg de ester, se adaugă 0,5 ml soluţie 5 % clorhidrat de hidroxilămină în alcool metilic, se agită şi apoi se tratează cu o soluţie de hidroxid de potasiu în alcool metilic, pînă la reacţie alcalină. Amestecul de reacţie se încălzeşte la fierbere, apoi se răceşte şi se acidulează cu acid clorhidric diluat, după care se tratează cu 1-2 picături dintr-o soluţie de clorură de fer (III) şi se observă apariţia unei colorauii roşii sau violete.

Identificarea componentei alcoolice din esteri

O metodă de identificare a componentei alcoolice din esteri constă în încălzirea lor cu acidul 3,5 - dinitrobenzoic în prezenţa acidului sulfuric concentrat şi determinarea punctului de topire a 3,5 - dinitrobenzoaţilor corespunzători, cristalini, care se formează conform reacţiei:



Materialul necesar. Acetat de etil sau alt ester, acid sulfuric concentrat, acid 3,5 - dinitrobenzoic, soluţie de carbonat de disodiu 5 %, eter etilic, alcool etilic, apă distilată; eprubete, pîlnie de separare, pirostie, baie de nisip, baie de ulei, sită metalică cu azbest, dispozitiv pentru determinarea punctului de topire.

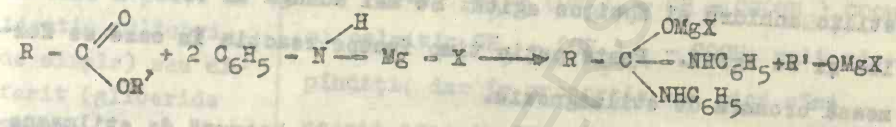
Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă 2 ml ester, se adaugă cu atenţie 2 ml acid sulfuric concentrat, se agită puţin şi apoi, în soluţia astfel obţinută, se introduc 1,5 g acid 3,5 - dinitrobenzoic. Se încălzeşte amestecul de reacţie 15 minute, în care timp acidul 3,5 - dinitrobenzoic de obicei se dizolvă şi apoi se continuă încălzirea încă 15 minute, pentru desăvîrşirea reacţiei. Dacă nu se dizolvă, este necesară o încălzire de 60 de minute. Se răceşte apoi amestecul, se adaugă 25 ml eter, se agită bine şi se extrage acidul rezultat din reacţie cu 25 ml soluţie de carbonat de disodiu 5 %, cu ajutorul unei pîlnii de separare, de mărime potrivită. Pătura eterică care conţine esterul format se spală cu apă în pîlnia de separare, prin scuturări repetate şi apoi se îndepărtează eterul, prin distilare pe baie de apă, într-un balonaş Würtz prevăzut cu refrigerent descendent. Reziduul se dizolvă în 5 ml alcool etilic fierbinte şi apoi se adaugă cu atenţie în porţiuni mici apă fierbinte, pînă la apariţia cristalilor de 3,5 - dinitrobenzoat corespunzător. Se lasă apoi să se răcească, în care timp esterul se separă în masă. Se filtrează, se recristalizează din alcool diluat cu apă, iar, după uscare, i se determină punctul de topire.

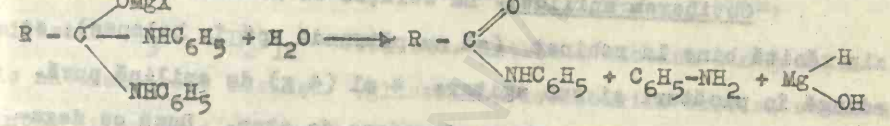
Alcoolul	P.t.al 3,5-dinitrobenzoatului respectiv
1. metilic	109°C
2. etilic	94°
3. i-amilic	62°

Identificarea componentei acide din esteri

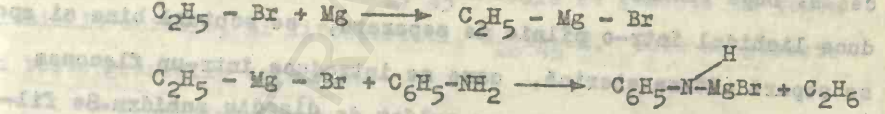
Formarea anilidelor

Prin tratare cu derivaţi organo-magnezieni, obţinuţi prin acţiunea bromurii de etilmagneziu asupra anilinei, esterii se transformă în anilidele corespunzătoare:





Bromura de etilmagneziu se obţine prin interacţiunea bromurii de etil cu magneziu, iar prin acţiunea acesteia asupra anilinei rezultă derivatul aminomagnezian corespunzător:



Observaţie. Acest procedeu nu dă rezultate satisfăcătoare în cazul acizilor dicarboxilici.

Materialul necesar. Bromură de etil, pilitură de magneziu, eter etilic anhidru, anilină pură, acetat de etil sau alt ester, acid clorhidric diluat, sulfat de sodiu anhidru, alcool etilic, apă distilată; pahar de mărime potrivită, ghiaţă, balonaş de circa 100 ml prevăzut cu dop şi refrigerent, baie de apă, pirostie, bec de gaz.

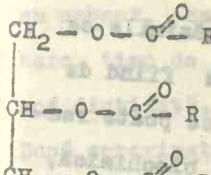
Modul de lucru.

Prepararea iodurii de etilmagneziu. Intr-un balonaş de circa 100 ml perfect uscat şi curat se introduce 1 g strujitură de magneziu, se adaugă 3,5 ml (5 g) bromură de etil, 30 ml eter etilic anhidru şi apoi se agită. Se mai adaugă un cristal mic de iod şi se agită. Peste puţin timp începe reacţia în care se formează bromura de etilmagneziu.

Obţinerea anilidei. La soluţia de bromură de etilmagneziu răcită bine la robinet (să nu pătrundă apă în balonaş), se adaugă în picături şi sub agitare 4 ml (4 g) de anilină pură. Are loc o reacţie exotermă, cu degajare de etan. După ce degajarea de etan a încetat, se adaugă 0,02 ml de ester, se încălzeşte amestecul pe baia de apă timp de 10 minute şi apoi se răceşte. După răcire, se adaugă acid clorhidric diluat, se introduce lichidul într-o pîlnie de separare, se scutură bine şi apoi se separă pătura eterică, care se introduce într-un flaconaş Erlenmayer, pentru uscare cu sulfat de disodiu anhidru. Se filtrează pentru îndepărtarea sulfatului de disodiu, eterul se evaporă, iar anilida obţinută se recristalizează din alcool diluat şi i se determină punctul de topire.

TRIGLICERIDE (GRĂSIMI)

Grăsimile fac parte din vasta grupă a lipidelor, produse naturale, de o deosebită importanţă biologică. Din punct de vedere chimic, grăsimile sînt esteri ai glicerinei. Esterii glicerinei se numesc gliceride. Formula lor este cea alăturată.



în care R poate fi identic (gliceride simple) sau diferit (gliceride mixte).

Structura glicexidelor este foarte variată, datorită varietăţii acizilor care intervin la formarea lor. Nelipsiţi din grăsimile naturale sînt acizii oleic $CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH(CH_2)_7COOH$ şi palmitic $CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$; mult răspîndiţi, dar în proporţie mai mică sînt acizii stearic $CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$, miristic $CH_3 - (CH_2)_{12} - COOH$ etc. Intrucît alcolul din grăsimile naturale este acelaşi (glicerina) deosebirile care se observă între diferitele grăsimi se datoresc numai acizilor.

Pe lîngă gliceride, în grăsimi se mai găsesc şi alte substanţe în proporţii mai mici cum ar fi de exemplu alcoolii policiclici: colesterolul, $C_{27}H_{45}OH$, care se găseşte în toate grăsimile animale, şi fitosterolul, $C_{26}H_{45}OH$, care se găseşte în toate grăsimile vegetale.

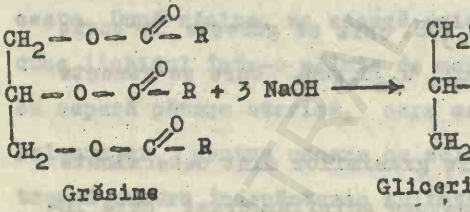
Proprietăţile fizice ale grăsimilor sînt determinate în mare măsură de proporţia şi natura acizilor graşi care intră în constituţia lor, iar proprietăţile chimice sînt determinate atît de natura lor de esteri, cît şi de caracterele particulare ale acizilor componenţi. De exemplu, datorită naturii lor de esteri, gliceridele hidrolizează sub acţiunea apei, acizilor, alcaliilor şi enzimelor (lipazelor), iar caracterul saturat sau nesaturat al acizilor componenţi determină proprietăţile aditive mai mult sau mai puţin pronunţate, puterea de conservare diferită etc.

Saponificarea (hidroliza) grăsimilor

Hidroliza sau saponificarea grăsimilor este una dintre reacţiile lor cele mai importante. Prin hidroliză grăsimile se scindează în glicerină şi acizi graşi, aceste produse fiind de importanţă tehnică deosebită. Hidroliza grăsimilor se poate realiza atît cu acizi cît şi cu baze, precum şi pe cale biochimică, sub acţiunea lipazei, sau pe alte căi.

Saponificarea grăsimilor cu hidroxid de sodiu în soluţie apoasă. Obţinerea săpunului de sodiu

Prin fierbere cu alcalii în soluţii apoase, grăsimile se scindează, rezultînd glicerină şi sărurile alcaline corespunzătoare ale acizilor graşi respectivi numite săpunuri. Cele mai importante sînt săpunurile de sodiu şi potasiu, întrucît sînt solubile în apă. Sub acţiunea hidroxidului de sodiu are loc reacţia:



Materialul necesar. Ulei de floarea soarelui sau alt ulei vegetal, unt topit sau altă grăsime solidă, soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 30–40 %, soluţie apoasă saturată de clorură de sodiu, apă distilată; capsulă mică de porţelan, baie de nisip sau sită metalică cu azbest, pirostie, baghetă de sticlă, eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o capsulă mică de porţelan se toarnă 3 g ulei de floarea soarelui sau altă grăsime, se adaugă

6-7 ml soluţie de hidroxid de sodiu 30-40 % şi apoi se încălzeşte amestecul de reacţie pe baie de nisip sau pe o sită metalică cu azbest, amestecînd continuu cu bagheta pînă la uşoară fierbere, timp de aproximativ 20-30 de minute; la nevoie se adaugă apă distilată, pentru a menţine volumul iniţial al amestecului. După aproximativ 20 de minute se verifică dacă saponificarea este terminată. Pentru aceasta, se toarnă într-o eprubetă cîteva picături din amestecul de reacţie, se adaugă 5-6 ml apă distilată caldă şi apoi, agitînd mereu eprubeta, se încălzeşte la flacăra unui bec de gaz. Dacă nu se separă picături de grăsime, înseamnă că saponificarea s-a terminat. In caz contrar, se mai face o probă după alte cîteva minute de încălzire a amestecului de reacţie din capsulă.

După terminarea reacţiei de saponificare se toarnă în capsulă, sub agitare continuă cu bagheta, 10-15 ml soluţie saturată caldă de clorură de sodiu şi apoi se lasă să se răcească. Prin răcire, stratul de săpun care se separă la suprafaţă se solidifică, putînd fi folosit pentru experienţele următoare.

<u>Saponificarea grăsimilor cu hidroxid de sodiu în soluţie alcoolică apoasă</u>

Grăsimile fiind mai solubile în soluţiile alcoolice apoase de hidroxizi alcalini, saponificarea se face mai repede dacă în amestecul de grăsime şi soluţie apoasă de hidroxid se adaugă alcool.

<u>Materialul necesar</u>. Acelaşi ca în experienţa precedentă, plus alcool etilic, iar în locul capsulei de porţelan se foloseşte o eprubetă mai mare.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă cu diametrul mai mare, se introduc 3 g grăsime, se adaugă 3 ml alcool etilic şi 3 ml soluţie de hidroxid de sodiu 30-40 % şi apoi se încălzeşte pe baia de apă pînă la fierbere, sub agitare continuă. Saponificarea se termină în 3-5 minute, lichidul devenind foarte curînd omogen. Pentru control, se face proba ca în experienţa precedentă.

După terminarea saponificării, se adaugă pînă aproape de gura eprubetei, sub agitare continuă cu o baghetă, o soluţie saturată caldă de clorură de sodiu; se observă că lichidul se tulbură şi la suprafaţă se separă un strat de săpun, care prin răcire se solidifică. Pentru aceasta, se lasă amestecul să se separe introducînd eprubeta pentru cîteva minute într-o baie de apă caldă şi apoi într-un pahar cu apă rece, pentru 5-10 minute. Săpunul se poate scoate din eprubetă cu ajutorul unei baghete.

Determinarea calitativă a gradului de nesaturare al grăsimilor

Gradul de nesaturare a unei grăsimi depinde de constituţia glicеridelor respective, adică de conţinutul lor în acizi cu duble legături şi poate fi apreciat după felul cum se face adiţia de brom sau iod la dublele legături din restul hidrocarbonat al acizilor corespunzători.

Materialul necesar. Diferite grăsimi, tetraclorură de carbon sau cloroform, soluţie 3 % brom în tetraclorură de carbon; eprubete, pipetă gradată, stativ pentru eprubete.

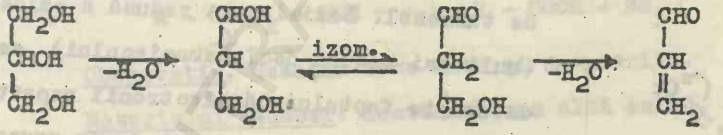
Modul de lucru. In eprubete diferite, uscate, se introduce 1 ml grăsime de cercetat (cele solide trebuie topite în prealabil), se adaugă cîte 2-3 ml tetraclorură de carbon sau

cloroform pentru solubilizare şi apoi, agitînd continuu, se picură în fiecare eprubetă soluţie de brom, folosind pentru aceasta o biuretă sau o pipetă gradată, pînă la obţinerea aceleaşi coloraţii portocalii deschise a soluţiilor. Ţinînd seama de numărul de ml de soluţie de brom consumată în fiecare eprubetă, se aşează eprubetele în stativ în ordinea gradului de nesaturare a grăsimilor de cercetat.

Descompunerea termică a grăsimilor

Formarea acroleinei

Prin descompunerea termică a grăsimilor se formează un amestec complex de produşi, printre care glicerina liberă. Prin deshidratare, glicerina se transformă în acroleină, $CH_2 = CH-CHO$ (propenal, aldehidă acrilică), substanţă cu miros pătrunzător şi caracteristic, după care se poate recunoaşte. Deshidratarea se face mai uşor în prezenţa deshidratanţilor, cum este sulfatul acid de potasiu, $KHSO_4$.



Materialul necesar. Grăsime vegetală sau animală, sulfat acid de potasiu sau de sodiu (pulbere); eprubete, bec de gaz

Modul de lucru. Într-o eprubetă uscată se introduc circa 0,5 g sulfat acid de potasiu sau de sodiu, se adaugă o picătură de grăsime lichidă sau o bucăţică de grăsime solidă şi apoi, scuturînd şi încălzind uşor eprubeta, se amestecă cît mai bine cele două substanţe. Apoi, ţinînd eprubeta orizontal, se încălzeşte amestecul la o flacără puternică şi se observă feno-

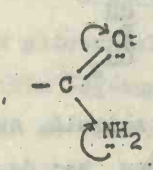
menele care au loc: amestecul se înnegreşte, se degajă vapori de apă şi alte produse volatile, însoţite de un miros pătrunzător caracteristic de acroleină.

AMIDE

Amidele sînt derivaţi funcţionali ai acizilor, care conţin în locul grupei OH a carboxilului o grupă $-NH_2$. De asemenea, ele pot fi considerate ca produse de acilare a amoniacului. Se deosebesc amide primare, secundare şi terţiare:

$$R - C\overset{O}{\underset{NH_2}{}} \quad ; \quad (RCO)_2NH \quad ; \quad (RCO)_3N$$

Proprietăţile amidelor sînt puternic influenţate de structura lor (conţin o grupă bazică, $-NH_2$, şi o grupă acil $R-C\overset{O}{}$), respectiv de conjugarea internă p-π a grupării amidice $-CONH_2$. In mediu anhidru ele manifestă un slab caracter acid şi un slab caracter bazic. Soluţiile lor apoase sînt neutre faţă de turnesol. Bazicitatea redusă a amidelor (mult mai redusă decît a amoniacului) se datoreşte faptului că electronii nepartiţipanţi ai atomului de azot de la grupa $-NH_2$ se află în conjugare cu electronii π ai grupei $>C=O$ (conjugare p-π), ceea ce micşorează densitatea de electroni la atomul de azot, lipsindu-l de posibilitatea de a accepta cu uşurinţă protoni. De asemenea, nici grupa $>C=O$ nu are proprietăţile unei grupe carbonil normale, ca în aldehide sau cetone. Prin deplasarea de electroni, grupa $-NH_2$ capătă o sarcină parţial pozitivă, iar atomul de oxigen de la grupa $>C=O$, o sarcină parţial negativă. Structura



electronică reală este deci intermediară între structurile limită (a) şi (b) în rezonanţă:

(a) (b)

S-a putut aprecia că legătura carbon-azot din amide are un caracter pronunţat de dublă legătură (40 %).

Cunoaşterea comportării amidelor prezintă importanţă, avînd în vedere legătura acestor compuşi cu chimia peptidelor şi proteinelor, substanţe ale căror caracteristici sînt datorate în primul rînd structurii lor poliamidice.

In cele ce urmează sînt indicate cîteva din reacţiile de identificare ale amidelor.

Reacţii de indentificare

Hidroliza amidelor -

Prin hidroliză cu acizi sau cu baze, amidele se transformă în acizi carboxilici corespunzători, punîndu-se în libertate amoniac, care se recunoaşte uşor după miros.

$$R - CONH_2 + HOH \longrightarrow R - COOH + NH_3$$

Observaţie. Reacţia este dată şi de nitrili.

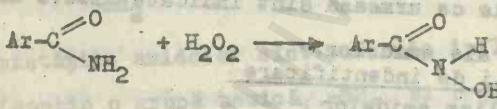
Materialul necesar. Acetamidă sau altă amidă, soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu 7-10 %, soluţie de hidroxid de sodiu 2 n, acid sulfuric; eprubete, hîrtie de turnesol, hîrtie de Congo, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică de acetamidă, CH_3-CONH_2, se adaugă puţină soluţie de hidroxid de sodiu 2 n, se încălzeşte şi se observă mirosul caracteristic de amoniac. Pentru punerea în evidenţă a acidului

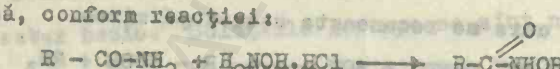
acetic rezultat din reacţie sub formă de acetat de sodiu, se acidulează soluţia cu acid sulfuric (folosind hîrtia de Congo drept indicator), se agită puternic sau se amestecă bine cu o baghetă de sticlă şi apoi se încălzeşte pînă la fierbere. O hîrtie de turnesol pusă la gura eprubetei se înroşeşte, datorită vaporilor de acid acetic.

Transformarea amidelor în acid hidroxamic

Amidele aromatice nesubstituite se transformă în acizi hidroxamici sub acţiunea apei oxigenate:



Amidele alifatice nu dau această reacţie. Ele se pot transforma în acizi hidroxamici sub acţiunea clorhidratului de hidroxilamină, conform reacţiei:



Acizii hidroxamici se recunosc după coloraţia caracteristică pe care o dau cu clorura de fer III.(v.pg.472).

Materialul necesar. Amidă aromatică, amidă alifatică, apă oxigenată, H_2O_2 6 %, soluţie de clorură de fer (III) 5 %, soluţie alcoolică saturată de clorhidrat de hidroxilamină, bec de gaz.

Modul de lucru.

1. Intr-o eprubetă, se prepară o suspensie de amidă aromatică nesubstituită (50 mg) în 2-3 ml apă şi se adaugă cîteva picături de apă oxigenată 6 %, după ce în prealabil s-a agitat energic conţinutul eprubetei. Se încălzeşte la fierbere pînă se obţine o soluţie limpede (la nevoie se mai adaugă apă

oxigenată), iar după răcirea soluției se adaugă o picătură de clorură de fer (III) 5 %. Curînd apare o coloraţie albastră-roşie, la rece sau la încălzire. Cu timpul se depune un precipitat brun.

2. Se tratează 50 ml amidă alifatică nesubstituită (soluţie) cu 1 ml soluţie alcoolică saturată de clorhidrat de hidroxilamină, se încălzeşte 3 minute, iar după răcire se adaugă 1-2 picături de soluţie de clorură de fer (III) 5 %. Soluţia se colorează în roşu.

Formarea combinaţiilor cu mercur divalent

Caracteristic pentru amide este formarea combinaţiilor cu mercur divalent, în care metalul este legat de azot, însă nu ionic. Sînt combinaţii neionogene, greu solubile în apă, care se formează prin înlocuirea unui atom de hidrogen de la grupa $-NH_2$ cu Hg, din reacţia amidelor cu oxid sau cu acetat de mercur (II):

$$2\ R - CONH_2 + HgO \longrightarrow (R\text{-}CONH)_2Hg + H_2O$$

$$R\text{-}CONH_2 + (CH_3COO)_2Hg \longrightarrow (R\text{-}CONH_2)_2Hg + 2\ CH_3COOH$$

Punctele de topire ale acestor compuşi sînt caracteristice.

Materialul necesar. Acetamidă sau altă amidă, oxid galben de mercur HgO, acid acetic, acetat de mercur (II) $Hg(CH_3COO)_2$, toluen; eprubete, dispozitiv pentru filtrare şi pentru determinarea punctului de topire, bec de gaz.

Modul de lucru.

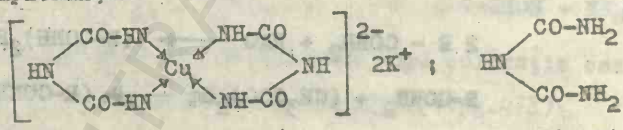
1. Intr-o eprubetă se dizolvă puţină acetamidă, se adaugă o cantitate mică de oxid galben de mercur şi apoi se în-

călzeşte. Se observă dizolvarea oxidului de mercur datorită formării combinaţiei $(CH_3-CONH)_2Hg$.

2. O cantitate mică de amidă se dizolvă în acid acetic fierbinte şi se adaugă o soluţie de acetat de mercur (II). Prin răcire cristalizează compusul cu mercur al amidei. Se filtrează, se spală cu apă fierbinte, iar după uscare se recristalizează din toluen şi se determină punctul de topire.

Reacţia biuretului

Diamidele, ca: malon-amida (diamida acidului malonic), oxamida (diamida acidului oxalic), ureea (diamida acidului carbonic) etc., în general substanţele care conţin în moleculă cel puţin două grupe $-CONH_2$, $-CSNH_2$ sau $-C(=NH)NH_2$, se condensează în mediu alcalin şi dau coloraţii specifice cu soluţii diluate de sulfat de cupru (II), datorită formării unor combinaţii complexe. De exemeplu, în cazul biuretului, de la care provine denumirea reacţiei, coloraţia este cauzată de complexul:



Biuret

Materialul necesar. Diamidă de tipul celor indicate mai sus, soluţie apoasă de hidroxid de sodiu 5 %, soluţie apoasă foarte diluată de sulfat de cupru (II); eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se prepară o suspensie apoasă a substanţei de cercetat, se adaugă o cantitate mică de soluţie de hidroxid de sodiu 5 % şi apoi se introduce cu picătura o soluţie foarte diluată de sulfat de cupru (II). După adău-

garea fiecărei picături se agită amestecul. Soluţia se colorează la început în roz, apoi în roşu-violet şi la sfîrşit în albastru-violet.

Coloraţii asemănătoare apar şi atunci cînd în loc de sulfat de cupru (II) se folosesc săruri de nichel sau de cobalt.

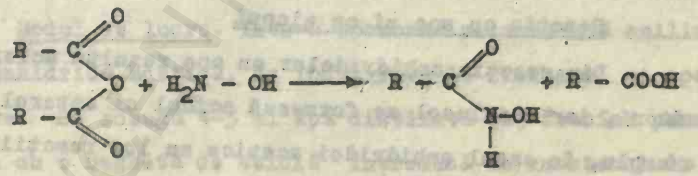
ANHIDRIDE

Anhidridele acizilor carboxilici se formează prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe caboxil. Anhidridele sînt foarte reactive: cu apa formează acizii corespunzători, cu alcoolii formează esteri şi acizi, cu amoniacul formează amide, cu aminele formează anilide, cu rezorcina dau reacţia ftaleinelor.

Reacţii pentru identificarea anhidridelor

Reacţia cu hidroxilamina. Formarea acizilor hidroxamici.

Anhidridele acizilor carboxilici reacţionează cu hidroxilamina rezultînd acizi hidroxamici, care dau cu clorura de fer (III) o coloraţie violetă, datorită formării sărurilor complexe astfel colorate:



Acid hidroxamic

Materialul necesar. Anhidridă acetică sau anhidridă unui alt acid carboxilic, soluţie de clorhidrat de hidroxilamină

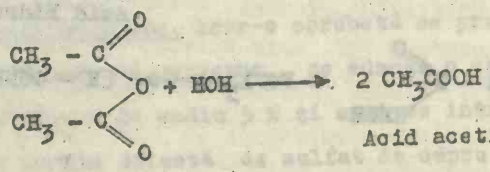
în alcool metilic, soluție de clorură de fier (III) soluție de hidroxid de potasiu în alcool metilic, acid clorhidric diluat; turnesol, eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce circa 1 cg de anhidridă, se adaugă 0,5-1 ml soluție de clorhidrat de hidroxilamină în alcool metilic, amestecul se încălzește la fierbere și apoi se adaugă 1-2 picături de soluție de $FeCl_3$. Se observă apariția unei colorații violete.

Dacă reacția nu reușește și se bănuiește totuși prezența unei anhidride se procedează astfel: într-o eprubetă se încălzește la fierbere, timp de 1 minut, 1 cg anhidridă cu 1 ml alcool metilic, se adaugă 0,5-1 ml soluție 5 % clorhidrat de hidroxilamină și apoi o soluție de hidroxid de potasiu în alcool metilic, până la reacție alcalină la turnesol. Se încălzește amestecul la fierbere, se răcește, se acidulează cu acid clorhidric diluat și apoi se adaugă 1-2 picături dintr-o soluție de clorură de fier (III). Apariția unei colorații violete indică prezența anhidridei.

Reacția cu apa și cu alcool

Din reacția anhidridelor cu apa rezultă acizii corespunzători, iar cu alcool se formează acidul și esterul respectiv. De exemplu, în cazul anhidridei acetice au loc reacțiile:



Anhidridă acetică Acid acetic

$$(CH_3CO)_2O + R - OH \longrightarrow CH_3COOR + CH_3COOH$$

Anhidridă acetică Alcool Ester acetic Acid acetic

Materialul necesar. Anhidridă acetică, soluţie apoasă 3-5 % de hidroxid de sodiu sau potasiu, soluţie apoasă 1 % de $FeCl_3$, alcool etilic, clorură de sodiu; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Se procedează ca în cazul reacţiilor similare ale clorurii de acetil, folosind anhidrida acetică şi încălzind amestecul de anhidridă şi apă. Nu se face reacţia cu azotat de argint, nefiind necesară.

Reacţia cu aminele. Formarea anilidelor

Prin încălzirea anhidridelor acizilor cu aminele primare sau secundare se obţin anilide, care se identifică.

De exemplu, prin acilarea anilinei cu anhidrida acetică rezultă acetanilida:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix}\!\!>\!O + C_6H_5NH_2 \longrightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + CH_3\text{-}COOH$$

Anilină Acetanilidă

Acetanilida are proprietăţi antipiretice asemănătoare cu ale chininei naturale.

Materialul necesar. Anhidridă acetică, anilină, apă distilată, eprubete, baghetă de sticlă, bec de gaz.

Modul de lucru. Într-o eprubetă se amestecă anilina cu 1 ml anhidridă acetică, se încălzeşte la fierbere şi apoi se răceşte. Se adaugă 4-5 ml apă distilată şi, frecînd pereţii eprubetei cu o baghetă de sticlă introdusă în amestecul de reacţie, se observă formarea acetanilidei (cristale incolore cu punct de topire 115°C).

N I T R I L I

Nitrilii sînt derivaţi funcţionali ai acizilor cu formula generală R - C ≡ N.

Hidroliza nitrililor

In mediu acid sau alcalin nitrilii hidrolizează trecînd în acizii corespunzători. In condiţii blînde se pot izola şi amidele intermediare:

$$R - C \equiv N \xrightarrow{H_2O} R - C(=O)NH_2 \xrightarrow{H_2O} R - COOH + NH_3$$

nitril amidă acid

In scopuri analitice, hidroliza nitrililor se efectuează de obicei pînă la amidele corespunzătoare.

Materialul necesar. Acetonitril sau un alt nitril, acid sulfuric concentrat, soluţie de hidroxid de sodiu 5 %, apă distilată, eprubete, pahar Berzelius, baie de apă, termometru, dispozitiv pentru filtrare.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă 0,5 g nitril, de exemplu acetonitril sau fenilacetonitril ($CH_3C \equiv N$, $C_6H_5CH_2C \equiv N$) în circa 2 cm^3 acid sulfuric concentrat. Soluţia obţinută se încălzeşte la 80-90°C, şi apoi se lasă în repaus 5'. Apoi se răceşte la robinet şi se varsă conţinutul eprubetei într-un pahar cu 20 ml apă rece. Precipitatul format se introduce într-o eprubetă, în care se agită cu 5 ml soluţie răcită de hidroxid de sodiu 5 %. Se separă amida brută prin filtrare, se recristalizează din alcool diluat, se usucă şi se determină punctul de topire.

FUNCŢIUNI MIXTE

HIDROXIACIZI

Hidroxiacizii sînt combinaţii organice care conţin în molecula lor grupe hidroxil şi grupe carboxil. Ei se împart în două clase: acizi alcooli, care conţin grupele OH legate de

o catenă alifatică sau de catena laterală a unui nucleu aromatic, în acizii fenoli care conţin grupele OH legate direct de nucleul aromatic.

In natură se întîlnesc numeroşi reprezentanţi ai hidroxi-acizilor: acidul lactic, acidul tartric, acidul citric, acidul salicilic etc.

Reacţia de culoare a hidroxi-acizilor cu clorura de fer (III).

Acizii alcooli dau cu clorură de fer (III) colorаţii galbene datorită formării unor combinaţii complexe interne.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se face o soluţie diluată de hidroxi-acid(acid lactic, tartric, citric etc.), se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de clorură ferică 1 % şi se observă apariţia unei colorаţii galbene, uneori cu nuanţe verzui.

Reacţii particulare ale unor hidroxi acizi

Acidul lactic (CH_3 - CHOH - COOH)

Acidul lactic (α-hidroxi-propionic) se găseşte în laptele acru, în care se formează prin fermentarea lactozei cu ferment lactic (Bacillus acidi lactis). Apare şi în organism prin degradarea anaerobă a glucidelor, adică prin glicoliză, şi de aceea se poate extrage şi din carne.

- Reactia Croner şi Cronheim. Intr-o eprubetă conţinînd o soluţie de acid lactic se adaugă o soluţie de hidroxid de sodiu şi se încălzeşte la fierbere. In soluţia fierbinte se adaugă 1-2 ml din următorul reactiv obţinut prin dizolvarea unui amestec de iod (1 g) şi iodură de potasiu (0,5 g) dizolvată în apă (50 ml) şi saturată cu anilină. Apare un miros respingător da-

torită formării fenilizonitrilului (fenil-carbilaminei). Au loc reacţiile:

$$CH_3 - CHOH-COONa + 4\ NaOH + 3\ I_2 \longrightarrow HCOONa + 3\ NaI + CHI_3 + 3\ H_2O$$

$$CHI_3 + 3\ NaOH + C_6H_5 - NH_2 \longrightarrow 3\ NaI + 3\ H_2O + C_6H_5 - N = C$$

. Acidul tartric. HOOC — CHOH — CHOH — COOH

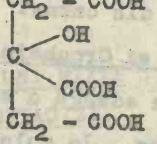
Acidul tartric (ac.dihidroxisuccinic) se găseşte în bobul de strugure şi se depune la fundul vasului, în cursul fermentaţiei vinului.

Reduce soluţia amoniacală de azotat de argint.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă conţinînd 1,5 ml soluţie de azotat de argint amoniacal, se adaugă 0,5 ml dintr-o soluţie de tartrat neutru de sodiu sau potasiu, se introduce eprubeta într-o baie cu apă caldă şi se observă formarea oglinzii de argint.

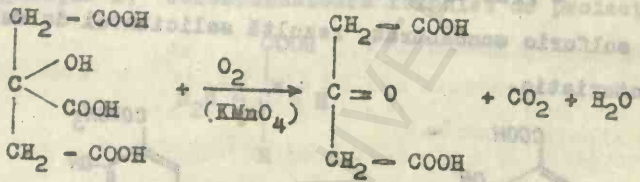
- Reacţia Fenton. Intr-o eprubetă conţinînd soluţie de acid tartric sau tartrat, se adaugă o picătură dintr-o soluţie de sulfat de fer (II) proaspăt preparată, două picături de ap oxigenată şi un exces de hidroxid de sodiu. Se observă apariţia unei colorauii violete datorită formării unui complex inter

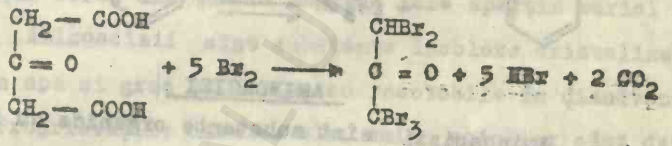
. Acidul citric



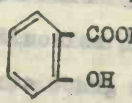
Acidul citric (ac.hidroxitricarbalilic) se găseşte liber în lămîi, portocale şi în fructele acre. Apare în organism ca produs intermediar în procesul de degradare oxidativă a glucidelor (ciclul Krebs).

- Reacţia Stahr. Intr-o eprubetă se toarnă 2-3 ml soluţie de acid citric sau de citrat, se acidulează cu acid azotic (sau) cu acid sulfuric diluat şi apoi se adaugă o soluţie de permanganat de potasiu 1 %, pînă ce culoarea permanganatului persistă. Se încălzeşte la 30-40°C prin introducere într-o baie de apă fierbinte, se adaugă apă de brom concentrată şi se observă separarea unui precipitat de pentabromacetonă. Au loc reacţiile:





. Acidul salicilic

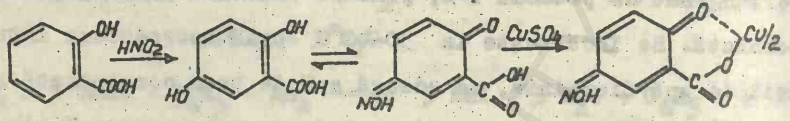


Acidul salicilic (acidul orto-hidroxibenzoic) se găseşte în florile de Matricaria chamonilla (muşeţel), spirea ulmaria (creţuscă) etc. şi sub formă de ester metilic în multe uleiuri sterice (cuişoare, tuberoză etc.).

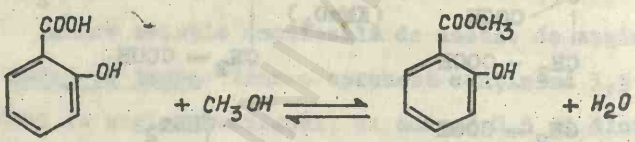
- Cu o soluţie de clorură de fer (III) dă o coloraţie violet-roşie.

- Reacţia Jerissen. Intr-un balonaş se toarnă 10 ml soluţie de acid salicilic, se adaugă 15 picături dintr-o soluţie de azotit de sodiu 10 %, 5 picături de acid acetic 50 % şi apoi 4-5 picături soluţie de sulfat de cupru 10 %. Se în-

călzeşte la fierbere şi se observă apariţia unei coloraţii roşii ca sîngele, care devine foarte intensă după circa 10 minute. Au loc reacţiile :



- Prin esterificare cu alcool metilic în prezenţă de acid sulfuric concentrat, rezultă salicilatul de metil cu miros caracteristic.



AMINOACIZI

Aminoacizii sînt substanţe organice cu funcţiuni mixte, care conţin în moleculă una sau mai multe grupe amino şi una sau mai multe grupe carboxil : de exemplu H_2N-R-COOH ; După cum grupele NH_2 şi COOH sînt legate de o catenă alifatică (indiferent dacă molecula lor conţine şi inele aromatice heterociclice), sau ambele grupe funcţionale sînt legate de un inel aromatic, se deosebesc aminoacizi alifatici şi aminoacizi aromatici. După poziţia ocupată de grupa amino faţă de grupa carbonil, aminoacizii alifatici se împart în α-, β-, γ- etc. aminoacizi.

Aminoacizi naturali

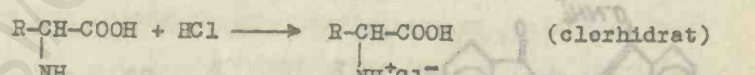
Deosebit de importanţi sînt α-aminoacizii care rezultă la hidroliza proteinelor şi peptidelor şi care sînt deci

produşi naturali de cea mai mare însemnătate pentru organismele vii.

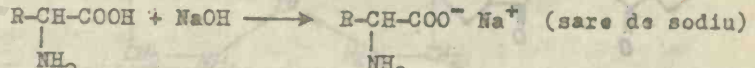
Toţi aminoacizii naturali care apar în constituţia proteinelor, afară de primul termen (H_2N-CH_2COOH, glicocol), au un carbon asimetric în poziţia α şi, prin urmare, pot exista sub forma a doi enantiomeri. Independent de sensul rotaţiei, ei au configuraţia L, corespunzătoare formulei de proiecţie:

cu excepţia celor din tumori maligne care aparţin seriei D.

Aminoacizii sînt substanţe incolore cristalizate solubile în apă şi greu solubile sau insolubile în dizolvanţi organici. Proprietăţile chimice ale aminoacizilor sînt determinate mai ales de cele două grupe funcţionale: formează derivaţi funcţionali ai grupei carboxil şi dau reacţiile grupei amino. Coexistenţa în moleculă a grupelor - COOH şi $-NH_2$ imprimă aminoacizilor caracter amfoter. Intrucît cele două grupe se neutralizează reciproc, aminoacizii au structura unor ioni dipolari (amfioni): $H_3\overset{+}{N}-R-COO^-$ şi în consecinţă formează săruri atît cu acizii, cît şi cu bazele. De exemplu:

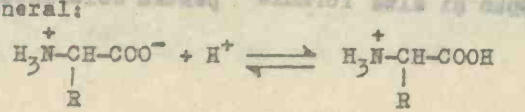


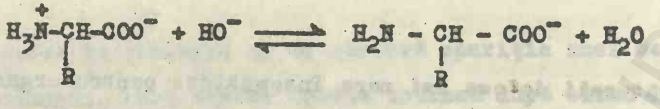
(clorhidrat)



(sare de sodiu)

sau în general:





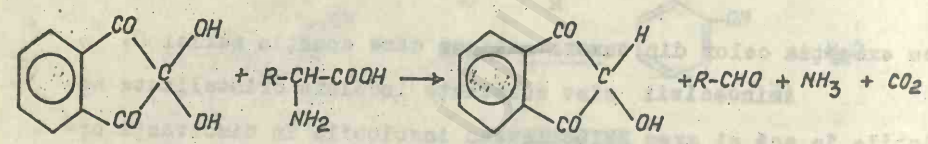
Prin urmare, în funcţie de pH-ul mediului, aminoacizii se comportă diferit: în mediu acid ei se comportă ca baze, iar în mediu bazic ca acizi. Fiind substanţe cu caracter amfoter, amino-acizii sînt folosiţi la prepararea soluţiilor tampon.

Reacţii generale de recunoaştere ale aminoacizilor.

Reacţii de culoare

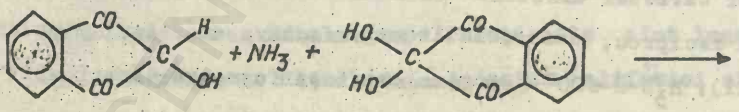
Reacţia cu ninhidrina

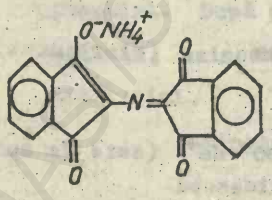
α- Amino-acizii dau cu ninhidrina (triocetohidrinden) o coloraţie albastră intensă.



Ninhidrină α-amino-acid Ceto-alcool Aldehidă

Culoarea provine din condensarea ceto-alcoolului care se formează la reducerea ninhidrinei, cu o altă moleculă de ninhidrină şi cu o moleculă de amoniac:





S-au propus şi alte formule pentru colorantul albastru.

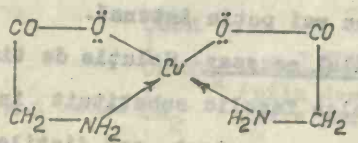
Reacţia ninhidrinei prezintă o deosebită importanţă pentru recunoaşterea şi dozarea aminoacizilor obţinuţi din proteine.

Materialul necesar. Soluţie de glicocol, alanină sau alt α- aminoacid, ninhidrină soluţie 1 %, apă distilată, eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă 2-3 ml din soluţia unui α- aminoacid, se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie 1 % de ninhidrină şi apoi se fierbe pînă la apariţia coloraţiei albastre.

Reacţia cu sărurile de cupru

α- Aminoacizii dau cu cuprul şi cu alte cîteva metale grele săruri complexe interne sau chelatice colorate, foarte greu solubile şi stabile, în care metalul intră ca un cation central. De exemplu, glicocolul formează cu cuprul un complex de culoare albastră închisă. α- Aminoacizii formează complecşi similari, însă mai puţin stabili, iar β- şi δ- amino-acizii nu formează asemenea complecşi. Stabilitatea şi celelalte proprietăţi ale complecşilor respectivi indică structuri ciclice, cu cicluri fără tensiune, în care aminoacidul ocupă două poziţii coordinative ale metalului, una prin oxigen, alta prin perechea de electroni neparticipanţi ai grupei amino. De exemplu, complexul glicocolului cu cuprul are următoarea structură:



Materialul necesar. Soluţie de glicocol, soluţie de alanină sau de alt α- aminoacid, hidroxid sau carbonat de cupru (II) sau soluţie de acetat neutru de cupru; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru.

1. Intr-o eprubetă se toarnă 1-2 ml soluţie de α-aminoacid, se adaugă puţin hidroxid sau carbonat de cupru (II) şi apoi se încălzeşte, observînd apariţia colorăţiei intense datorită formării sărurilor complexe corespunzătoare solubile.

2. Intr-o eprubetă se toarnă 1-2 ml soluţie α- aminoacid, se încălzeşte la flacăra unui bec şi apoi soluţia fierbinte se tratează cu o soluţie de acetat neutru de cupru (II) şi se observă apariţia coloraţiei caracteristice.

Dacă se concentrează şi se răcesc soluţiile apoase ale sărurilor complexe astfel obţinute, ele se separă în stare cristalină.

Reacţia Millon

Această reacţie este dată numai de aminoacizii care au în moleculă un nucleu fenolic substituit în orto sau para cum este de exemplu tirozina HO-- CH_2-$CH(NH_2)COOH$, adică acidul β-(p-hidroxifenil) - α-amino-propionic; prin tratarea soluţiilor acestor acizi cu reactiv Millon se formează, după încălzire, un precipitat roşu-cărămiziu, sau o coloraţie roşie mai mult sau mai puţin intensă.

Materialul necesar. Soluţie de tirozină 1 % sau alt aminoacid cu nucleu fenolic substituit în orto sau para, mercur, acid azotic concentrat apă distilată; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se tratează 2-3 ml soluţie de tirozină cu 0,5-1 ml reactiv Millon şi apoi se încălzeşte uşor (50°-60°) la flacăra unui bec de gaz, observînd apariţia unei colorăţii sau a unui precipitat, a cărui nuanţă variază între roz şi roşu-cărămiziu.

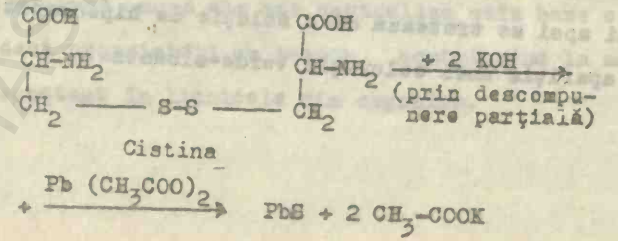
Prepararea reactivului Millon. Intr-un flacon Erlenmayer de mărime potrivită se dizolvă 5 g mercur în 10 ml acid azotic concentrat. Soluţia obţinută după dizolvarea completă a mercurului, se diluează cu 30 ml apă distilată şi apoi se lasă în repaus puţin timp, după care se filtrează lichidul limpede astfel obţinut, care constituie reactivul Millon.

Reacţia cu clorură de fer (III)

Prin tratarea unei soluţii nu prea diluate de α-aminoacid cu o soluţie de clorură de fer (III) 1 %, apare o coloraţie roşie-sînge, datorită formării unor combinaţii complexe.

Reacţia tio-aminoacizilor cu acetat de plumb

Sulful din molecula tio-aminoacizilor poate fi scindat şi pus în evidenţă cu reactivi potriviţi, de exemplu cu acetat de plumb (II) în mediu alcalin, la cald, prin formarea unui precipitat brun sau negru de sulfură de plumb (I). In acest scop soluţia de tio-aminoacid se alcalinizează şi se fierbe pentru a trece sulful în sulfură alcalină care, prin tratare cu acetat de plumb, formează sulfura de plumb. De exemplu:



Materialul necesar. Cisteina sau alt tio-aminoacid, soluţie concentrată de hidroxid de potasiu, soluţie de acetat de plumb 10 %, eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă o cantitate mică de tio-aminoacid, se alcalinizează cu o soluţie concentrată de hidroxid de potasiu, se încălzeşte la fierbere şi apoi, în soluţia caldă, se adaugă cu atenţie cîteva picături dintr-o soluţie de acetat de plumb (II) 10 % ; se observă apariţia precipitatului brun sau negru de sulfură de plumb (II).

Reacţii pentru identificarea glicocolului

Glicocolul (acidul amino-acetic H_2N-CH_2-COOH), în afara reacţiilor generale, prezintă şi unele reacţii particulare de recunoaştere, cum sînt de exemplu reacţiile de culoare cu benzamida şi cu fenolul.

Materialul necesar. Glicocol, benzamidă, $C_6H_5-CONH_2$, fenol, soluţie de hipoclorit de sodiu, apă distilată; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru

1. Intr-o eprubetă se încălzeşte un amestec format din 0,1 g benzamidă şi 0,05 g glicocol. Se observă că la fierbere amestecul devine roşu, apoi brun; la urmă apare un miros de amoniac şi acid cianhidric care, fiind foarte toxic (atenţie), nu trebuie inspirat, iar experienţa trebuie executată sub nişă.

2. Intr-o eprubetă cu soluţie de glicocol se adaugă puţin fenol şi apoi se tratează cu o soluţie de hipoclorit de sodiu. Se observă apariţia unei colorataii verde-albastre.

P R O T E I N E

Proteinele sînt substanţe naturale cu structură macromoleculară foarte complexă, care prin hidroliză totală se transformă într-un amestec de α-aminoacizi. Macromoleculele proteinelor sînt formate din resturi de α-amino-acizi unite prin legături amidice numite şi legături peptidice ($-C(=O)-N(H)-$) :

$$H_2N-\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{CH}}-CO- \;\ldots\ldots\ldots\; -NH-\underset{\displaystyle R_n}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

In afară de aceste legături, la proteine mai pot exista legături S-S între resturi de tio- aminoacizi.

Numărul proteinelor ce se întîlnesc în natură este extrem de mare.

Proteinele sînt constituenţii principali ai protoplasmei din celulele vii purtătoare de viaţă ale celulei animale şi vegetale. Proteinele diferitelor specii animale şi vegetale sînt tipice pentru speciile respective şi se deosebesc de proteinele altor specii. Uneori se observă deosebiri chiar între indivizii aceleiaşi specii.

Ca şi aminoacizii , proteinele sînt amfioni, însă macromoleculari, datorită prezenţei grupelor $-COOH$ şi $-NH_2$ libere, mai exact $-COO^-$ şi NH_3^+ :

$$H_3\overset{+}{N}-\underset{\displaystyle R_1}{\underset{|}{CH}}-CO-NH- \;\ldots\ldots\ldots\; -CO-NH-\underset{\displaystyle R_n}{\underset{|}{CH}}-COO^-$$

din această cauză ele pot neutraliza atît baze cît şi acizi şi au deci proprietăţi de tampon, contribuind la menţinerea unui pH constant în lichidele din organism.

Din punct de vedere al solubilităţii, se deosebesc:

a) proteine solubile în apă sau în soluţii diluate de electroliţi (albuminele, globulinele, proteinele din serul sanguin, enzimele, hormonii proteici, anticorpii, toxinele) şi b) proteine insolubile în aceşti dizolvanţi (scleroproteinele : keratina, fibroina). Proteinele solubile formează soluţii coloidale. Datorită caracterului lor puternic polar, proteinele sînt insolubile în dizolvanţi organici.

Modificarea conformaţiei naturale a proteinelor, denaturarea, se manifestă prin schimbarea aspectului şi proprietăţilor proteinelor. Fenomenul acesta este numit denaturare. Denaturarea poate fi produsă sub acţiunea căldurii (peste o anumită temperatură), prin modificarea pH-ului la adăugare de acizi sau de baze, prin adăugare de săruri, a unor dizolvanţi organici cum este alcoolul etc. Dacă denaturarea nu este prea profundă, ea se poate produce reversibil şi în consecinţă proteina poate reveni la conformaţia iniţială după îndepărtarea cauzei. Contrar, denaturarea este ireversibilă. Unele proteine, de exemplu cazeina, nu suferă denaturare.

Fiind analog constituite, proteinele şi celelalte protide dau o serie de reacţii caracteristice întregii clase, care pot servi analitic la caracterizarea lor sau identificarea lor într-o soluţie sau un ţesut vegetal sau animal. In acest scop se folosesc reacţiile de culoare şi reacţiile de precipitare.

Descompunerea proteinelor sub acţiunea alcaliilor

In eprubete diferite se toarnă cantităţi mici de soluţie de proteine diferite, se adaugă un exces de alcalii şi apoi se încălzeşte la fierbere. Are loc degajare de amoniac şi de

hidrogen sulfurat, care se recunoasc uşor după mirosul lor caracteristic.

Reacţii de precipitare

Proteinele sînt precipitate din soluţiile lor de unii acizi organici (tricloracetic, picric, sulfosalicilic), de unii acizi anorganici, (clorhidric, sulfuric etc.), de sărurile multe metale grele (cupru, plumb, fer tec.), de unii compuşi coloizi (tanin, hidroxid feric etc.), de fenol, de aldehida formică etc. şi de unii solvenţi organici (alcool, eter, cloroform etc.). Aceste substanţe produc de cele mai multe ori şi o denaturare ireversibilă a proteinei. Proteinele precipită din soluţii şi sub acţiunea unor agenţi fizici, în special sub acţiunea căldurii

Precipitarea (coagularea) proteinelor prin încălzire.

La încălzire peste o anumită temperatură, proteinele se denaturează ireversibil. La încălzirea soluţiilor de proteine, are loc precipitarea (coagularea) proteinei denaturate.

Materialul necesar. Albuş de ou, soluţii de diferite proteine; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică de albuş de ou, iar în alte eprubete se toarnă cîte 5-6 ml soluţie de proteină diferită. Eprubetele se încălzesc uşor la flacăra unui bec şi se observă coagularea albuşului de ou, şi tulburarea soluţiilor de proteine din celelalte eprubete, datorită precipitării lor.

Precipitarea proteinelor din soluţii cu acizi anorganici concentraţi.

Acizii anorganici concentraţi formează cu proteinele săruri, denaturîndu-le totodată ireversibil şi precipitîndu-le

din soluţiile lor. Precipitatele respective sînt în general solubile în exces de acid. Excepţie fac precipitatele rezultate sub acţiunea acidului azotic concentrat.

Materialul necesar. Soluţii de proteine, acid clorhidric concentrat, acid azotic concentrat (d = 1,4); eprubete.

Modul de lucru. Într-o eprubetă se toarnă 1 ml acid clorhidric concentrat, în altă eprubetă de toarnă 1 ml acid azotic concentrat şi apoi, înclinînd eprubeta, se introduce încet cu multă atenţie cîte 1-1,5 ml soluţie de proteină, lăsînd să se prelingă lichidul pe peretele eprubetei şi avînd grijă să nu se amestece cu acizii respectivi. În felul acesta, la limita de separare dintre straturi apare imediat, sau se formează cu timpul, un inel alb de precipitat de proteină, care la agitare devine mai abundent şi care apoi, în cazul acidului clorhidric concentrat, se dizolvă în excesul de acid.

Observaţii. În aceste condiţii gelatina nu este precipitată de acizii anorganici.

b) Precipitarea proteinelor cu săruri anorganice

a) Unele săruri anorganice, cum sînt de exemplu sărurile de mercur, sărurile metalelor alcaline (NaCl, KCl) şi ale magneziului ($MgSO_4$), în concentraţii suficient de mari, precipită multe proteine din soluţiile lor. Această precipitare nefiind însoţită de denaturarea proteinei, precipitatele respective se dizolvă în exces de apă.

Nu toate proteinele se dizolvă în aceleaşi concentraţii de electrolit. De exemplu, pentru precipitarea globulinelor este necesară o soluţie mai puţin concentrată de sulfat de diamoniu, $(NH_4)_2SO_4$, decît pentru precipitarea albuminelor. În consecinţă,

într-o soluţie semisaturată de sulfat de diamoniu, globulinele precipită şi pot fi separate de albuminele rămase în soluţie.

Precipitarea proteinelor sub acţiunea soluţiilor de electroliţi se datoreşte luării sarcinii electrice a particulelor coloidale de proteine de către ionii sării cu sarcină de semn contrar, care sînt absorbiţi de aceste particule, precum şi faptului că apa de hidratare a proteinelor este atrasă şi luată de ionii puternic hidrataţi ai electrolitului adăugat în exces. Ambele aceste fenomene micşorează stabilitatea soluţiei coloidale respective, întrucît uşurează apropierea şi coagularea particulelor de proteine, care precipită.

Sărurile multor metale grele precipită proteinele chiar şi în concentraţii foarte mici, denaturîndu-le totodată (în majoritatea cazurilor). Din această cauză precipitarea este ireversibilă şi precipitatele respective nu se dizolvă prin adăugare de apă, fiind insolubile. Pe această proprietate se bazează folosirea proteinelor ca antidot în otrăvirile cu săruri ale multor metale grele.

Materialul necesar. Soluţie de proteină 20 %, soluţie de clorură de mercur (II), 5%.

Modul de lucru. Într-o eprubetă se introduc 3-4 ml soluţie de proteină 20 % apoi se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de clorură de mercur (II) 5 %. Apare un precipitat abundent format din albuminaţii metalului greu, care este solubil în exces de albumină.

Precipitarea proteinelor cu fenol şi aldehidă formică

Proteinele sînt precipitate ireversibil din soluţiile lor cu soluţii de fenol -OH şi de aldehidă formică

, datorită formării unor produşi de condensare puţin solubili, cu participarea grupelor amino libere existente în moleculele proteinelor. Pe această proprietate se bazează folosirea fenolului şi aldehidei formice ca dezinfectanţi.

Materialul necesar. Soluţii de proteine, soluţie saturată de fenol, soluţie de aldehidă formică 30-40 %; eprubete.

Modul de lucru. In două eprubete se toarnă câte 1-1,5 ml soluţie de proteină; într-una din ele se adaugă un volum egal dintr-o soluţie apoasă saturată de fenol, iar în cealaltă un volum egal dintr-o soluţie de formaldehidă 30-40 % şi apoi se lasă în repaus 15-20 minute. Se va observa că fenolul precipită proteinele imediat cu formarea unui cheag sau a unor flocoane, sau sub formă de tulbureală, iar soluţia de formaldehidă provoacă coagularea proteinelor în timp.

Precipitarea proteinelor cu tanin

Taninurile sînt substanţe care au proprietatea de a transforma pielea crudă în piele tăbăcită, datorită formării unor precipitate insolubile şi imputrescibile cu proteinele. Taninurile naturale nu constituie o clasă de substanţe unitare; ele sînt amestecuri de substanţe asemănătoare, greu de separat prin mijloace obişnuite. Unele sînt de natură esterică (taninurile hidrolizabile), care prin hidroliză dau de obicei D-glucoză şi acid galic sau elagic fie derivaţi ai acestuia, altele nu (taninurile condensate).

Materialul necesar. Soluţii de proteine, soluţie de tanin 10 %, acid acetic; eprubete.

Modul de lucru. In eprubete diferite se toarnă câte 1-1,5 ml soluţie de proteină, se adaugă 1-2 picături de acid

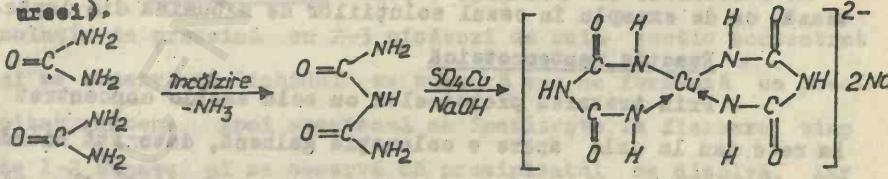
acetic (deoarece precipitarea decurge mai bine în mediu slab acid) şi apoi 3-4 picături dintr-o soluţie apoasă de tain 10 %. Se observă apariţia unui precipitat flaconos şi volumines, care se dizolvă în exces de tanin.

Reacţii de culoare

Proteinele dau o serie de reacţii de culoare care sînt folosite pentru identificarea lor. Dintre acestea, singura reacţie a legăturii peptidice este reacţia biuretului, celelalte sînt determinate de catenele laterale ale anumitor aminoacizi din macromolecula proteinei.

Reacţia biuretului la proteine

Tratate cu cîteva picături dintr-o soluţie de sulfat de cupru în mediu puternic alcalin, proteinele dau o coloraţie roşie-violetă sau albastru-violetă caracteristică grupării peptidice -CO-NH-, datorită formării unor complecşi interni de cupru. Această reacţie se numeşte reacţia biuretului, deoarece biuretul $H_2N - CO - NH - CO - NH_2$, care se obţine din uree prin încălzire peste punctul ei de topire, dă cu sulfat de cupru, în soluţie bazică, această reacţie.(reacţie de recunoaştere a ureei).



Uree Biuret Derivat peptidic cuproalcalin de culoare violetă

Materialul necesar. Soluţii de proteine, soluţie de sulfat de cupru saturată, diluată cu apă în raportul 1:30 (sau soluţie 1 %), soluţie de hidroxid de sodiu 20-30 %, apă disti-

lată; eprubete.

Modul de lucru

1. Intr-o eprubetă se toarnă 1-2 ml soluţie de proteină, se adaugă un volum egal dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu 20-30 %, şi apoi 1-2 picături (nu mai multe) dintr-o soluţie de sulfat de cupru 1 %. Apare o coloraţie violetă sau albastră-violetă caracteristică.

2. Intr-o eprubetă se face un amestec din 1-2 ml soluţie de proteină şi un volum egal dintr-o soluţie de hidroxid de sodiu 20-30 % ; apoi, înclinînd eprubeta, se introduce cu atenţie cu ajutorul unei pipete 0,5 ml soluţie de sulfat de cupru 1 %, care să formeze deasupra un strat nemiscibil cu restul lichidului. La limita de separaţie între cele două straturi apare un inel violet foarte clar.

Observaţii

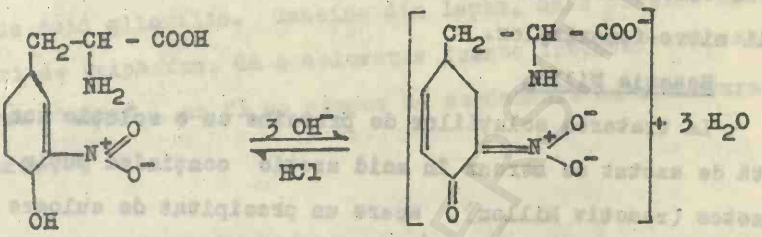
- Nu se foloseşte o cantitate mare de soluţie de sulfat de cupru, deoarece poate masca coloraţia caracteristică violetă.

- Al doilea procedeu se foloseşte mai ales în cazul unui conţinut mic în proteine a soluţiei cu care se experimentează, ca de exemplu în cazul soluţiilor de albumină din lapte.

Reacţia xantoproteică

Prin tratarea proteinelor cu acid azotic concentrat la rece sau la cald apare o coloraţie galbenă, datorită nitrării nucleelor aromatice ale aminoacizilor ca fenilalanina, tirozina, triptofanul etc., care intră în constituţia lor. Reacţia este caracteristică tuturor aminoacizelor cu nucleu aromatic în moleculă.

La adăugarea de hidroxid alcalin culoarea trece de la galben la portocaliu, datorită formării nitro-fenoxizilor. De exemplu în cazul tirozinei are loc reacţia:



Reacţia xantoproteică se observă ori de cîte ori atingem cu acid azotic pielea, unghiile, lîna etc.

Materialul necesar. Soluţii de proteine, acid azotic concentrat (d = 1,4), soluţie de hidroxid de sodiu sau de amoniu 20-30 % ; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se tratează 1 ml soluţie de proteină cu 2-3 picături de acid azotic concentrat şi se observă că lichidul se tulbură sau se formează un precipitat galben. Apoi amestecul se încălzeşte la fierbere timp de 1-2 minute şi se observă că precipitatul se dizolvă, iar soluţia se colorează în galben-viu.

Se lasă amestecul să se răcească şi se adaugă în picături un exces de soluţie de hidroxid de sodiu sau de amoniu (1-2 ml); se observă schimbarea culorii în portocaliu, datorită formării nitro-fenoxizilor.

Reacţia Millon

La tratarea soluţiilor de proteine cu o soluţie concentrată de azotat de mercur în acid azotic conţinînd puţin acid azotos (reactiv Millon), apare un precipitat de culoare roşie. Reacţia se datoreşte prezenţei resturilor fenolice din moleculele proteinelor respectiv prezenţei tirozinei, triptofanului etc.

Unele proteine, cum este de exemplu gelatina, care nu conţine triptofan etc., nu dau această reacţie.

Materialul necesar. Soluţii de proteine, mercur, acid azotic concentrat (d = 1,4), apă distilată; eprubete, flacon Erlenmayer mic sau o eprubetă mai mare, bec de gaz.

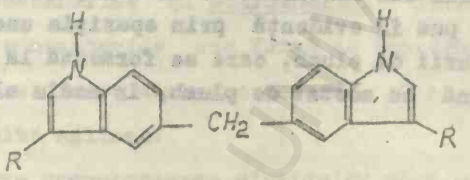
Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă 0,5-1 ml soluţie de proteină, se adaugă un volum egal de reactiv Millon şi apoi se încălzeşte cu atenţie, fără a aduce amestecul de reacţie la fierbere. Se formează un precipitat alb, floconos, care la încălzire se aglomerează şi se colorează în roşu-cărămiziu; uneori şi soluţia se colorează în roşu.

Prepararea reactivului Millon. Intr-o eprubetă mai mare sau într-un flaconaş Erlenmayer de mărime potrivită, se dizolvă 2 g mercur metalic în 3 ml acid azotic concentrat (d = 1,4), agitînd uşor amestecul, sau încălzindu-l foarte puţin, numai dacă este necesar. Apoi soluţia se diluează cu apă distilată pînă la un volum de 10 ml, se lasă puţin în repaus şi apoi se

decantează stratul de lichid limpede de deasupra, care constituie reactivul lui Millon.

Reacţia Adamkiewics-Hopkins

Această reacţie se datoreşte nucleului indolic din triptofan şi constă în apariţia unei colorăţii violetă-albastră la tratarea proteinelor cu acid sulfuric concentrat, conţinînd urme de acid glioxilic. Cazeina din lapte, care conţine multe resturi de triptofan, dă o coloraţie foarte intensă. Compusul colorat obţinut ar fi un compus de condensare cu structura următoare:

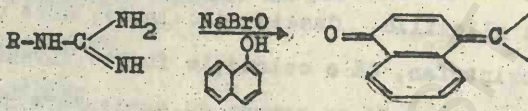


Materialul necesar. Soluţii de proteine, acid sulfuric concentrat, soluţie de acid glioxilic HOOC - CHO, acid oxalic, amalgam de sodiu; eprubete.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă 5 ml soluţie de proteină, se adaugă 2 ml soluţie de acid glioxilic preparată după indicaţiile de mai jos şi apoi se introduce cu foarte mare atenţie, cu picătura, 3 ml acid sulfuric concentrat, lăsîndu-l să se prelingă pe peretele eprubetei şi avînd grijă să nu se amestece cu lichidul din interior. In aceste condiţii, la suprafaţa de separare a celor două lichide apare un inel violet.

Prepararea soluției de acid glioxilic. Intr-o eprubetă se face soluție de acid oxalic, în care se introduce o bucățică de amalgam de sodiu și după ce nu se mai degajă hidrogen, se decantează soluția limpede de deasupra, a acidului glioxilic ($O=C(H)-COOH$).

Reacția Sakaguchi. Această reacție se datorește resturilor de arginină din macromoleculele proteinelor și constă în apariția unei colorații roșii intense la tratarea soluțiilor respective cu hipobromit de sodiu și α-naftol. Are loc următoarea reacție:



$$2\ NH_3 + 3\ NaBrO \longrightarrow N_2 + 3\ H_2O + 3\ NaBr$$

Reacția sulfului

Sulful din resturile de cistină, cisteină și de metionină poate fi pus în evidență prin apariția unei colorații negre datorită sulfurii de plumb, care se formează la tratarea soluțiilor de proteină cu acetat de plumb, în mediu alcalin, (v.pg. 540).

GLUCIDE (ZAHARIDE, ZAHARURI)

Glucidele, numite și zaharide, sau zaharuri sînt foarte răspîndite în natură atît în regnul vegetal unde proporția lor poate ajunge pînă la 85-90 % din substanța uscată cît și în regnul animal unde se găsesc în cantități mai mici (nu trece de 2 %), dar prezintă o deosebită importanță, în special prin rolul energetic pe care îl au în organism.

In funcție de comportarea lor la hidroliză, respectiv după criteriul gradului de hidroliză, glucidele se împart în două grupe mari: oze și ozide. Ozele, numite și monoglucide, monozaharide sau monoze, nu hidrolizează în compuși mai simpli care să păstreze proprietățile grupului. In funcție de natura

grupării carbonilice, aldehidică sau cetonică, ozele se împart în aldoze și cetoze, iar după numărul atomilor de carbon din moleculă, ozele se împart în dioze, trioze, tetroze etc.

Ozidele sînt glucide care prin hidroliză acidă sau enzimatică pun în libertate una sau mai multe molecule de monoze. În funcție de natura moleculelor care rezultă în urma hidrolizei, se împart în holozide și heterozide. Holozidele conțin în structura lor monozaharide și după numărul de molecule respective, se împart în: oligozaharide care conțin 2-6 molecule de monozaharide și polizaharide, formate dintr-un număr mare de monozaharide sub formă de macromolecule. Heterozidele sînt constituite din monozaharide și o componentă neglucidică, numită aglicon.

Pentru recunoașterea glucidelor sînt numeroase reacții de culoare, însă nici una nu este caracteristică pentru un anumit zahar. De aceea, pentru identificarea lor este necesar să se prepare un derivat bine definit, cum este de exemplu hidrazona, sau osazona corespunzătoare, etc.

Reacții pentru recunoașterea ozelor

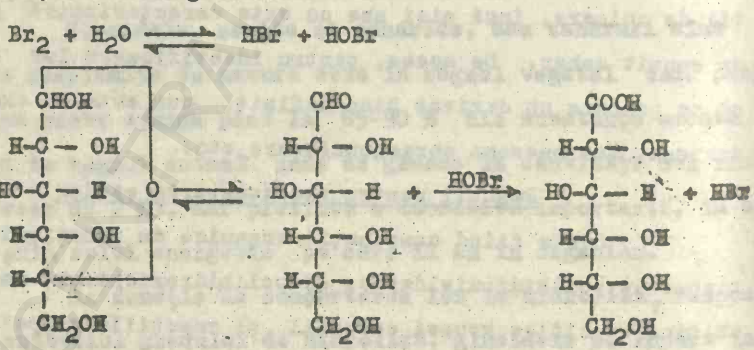
Ozele fiind combinații organice cu funcțiuni mixte, respectiv polihidroxialdehide și polihidroxicetone, dau reacții chimice specifice grupei carbonil și reacțiile grupelor hidroxil (alcoolice). Unele din aceste reacții, grupate în reacții generale pentru toate ozele și reacții de diferențiere între ele, se folosesc în analiza chimică calitativă pentru recunoașterea ozelor, respectiv pentru diferențierea cetozelor de aldoze, a pentozelor de hexoze etc. Intrucît însă nici una din aceste reacții nu este specifică numai pentru o anumită oză, pentru

caracterizare definitivă, pe lîngă probele preliminare este necesară obţinerea unui derivat bine definit din punct de vedere chimic, caracteristic pentru fiecare oză în parte, identificabil prin punct de topire, formă cristalină etc. Derivaţii caracteristici ai ozelor, folosiţi de obicei în scopuri analitice, sînt osazonele.

Oxidarea monoglucidelor

Reacţia de oxidare a aldozelor cu apă de brom

Aldozele se oxidează mult mai uşor decît cetozele. Sub acţiunea oxidanţilor slabi, cum este apa de brom, aldozele se oxidează, transformîndu-se în acizi aldonici cu acelaşi număr de atomi de carbon, care se identifică prin reacţia cu clorură de fer (III) pe baza apariţiei unei coloraţii galbene. De exemplu, din D-glucoză rezultă acidul aldonic corespunzător, care se numeşte acid D-gluconic:



D-glucoză Acid D-gluconic

Cetohexozele fiind mai stabile faţă de oxidanţi, se oxidează mai greu. Oxidate mai energic, cetohexozele dau hidroxiacizi cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă.

Materialul necesar. Soluţie de glucoză 2 %, soluţie de fructoză 2 %, apă de brom saturată (proaspăt preparată), soluţie

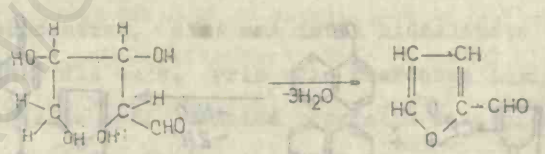
de clorură de fer (III) 6 %; eprubete, bec de gaz, baie de apă.

lul de lucru. Experienţa se execută concomitent cu soluţiile de glucoză şi fructoză.

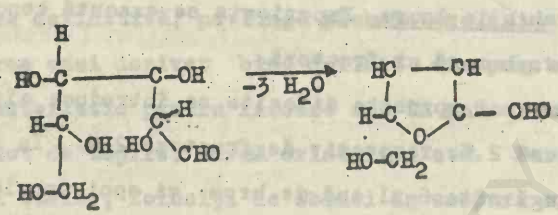
In două eprubete diferite se introduce cîte 1 ml soluţie de glucoză 2 %, respectiv de fructoză 2 %. In fiecare eprubetă se adaugă cîte 6 ml apă de brom şi apoi ambele eprubete se încălzesc pe baia de apă, la fierbere, timp de 15 minute. Dacă soluţiile nu se decolorează, se mai încălzesc 1/2-1 minut la flacăra unui bec de gaz, pînă la decolare completă. Apoi, ambele eprubete se răcesc în apă pînă la temperatura camerei, după care în ambele soluţii se adaugă cîte 3-4 picături din soluţia de clorură de fer (III) 6 %. In eprubeta cu glucoză lichidul se colorează în galben, caracteristic sărurilor de fer ale α-hidroxiacizilor, în timp ce lichidul care conţine fructoză, se colorează în gri-galben.

Reacţii de culoare

O serie de reacţii de culoare pe care le dau glucidele se bazează pe faptul că sub acţiunea acizilor minerali (relativ) concentraţi (H_2SO_4, HCl), la cald, pentozele pierd intramolecular trei molecule de apă, transformîndu-se în furfurol, iar din hexoze, în aceleaşi condiţii, prin pierderea intramoleculară a trei molecule de apă, se formează hidroximetilfurfurol. De exemplu:



pentoză furfurol



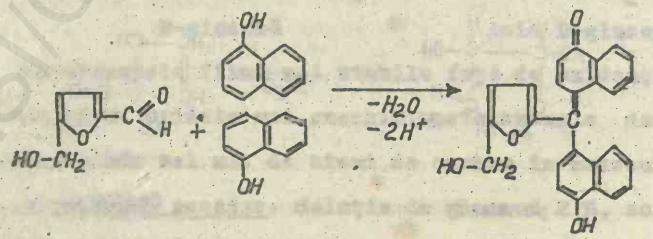
hexoză hidroximetil-furfurol

Furfurolul şi respectiv hidroximetil-furfurolul, prin condensare cu fenoli sau cu naftoli formează produşi coloraţi diferit. Culorile fiind caracteristice, unele din aceste reacţii se folosesc în scopuri analitice, pentru recunoaşterea (identificarea) monozaharidelor (ozelor), precum şi pentru diferenţierea hexozelor de pentoze.

Sub acţiunea acizilor HCl şi H_2SO_4, în aceleaşi condiţii, oligozaharidele şi polizaharidele sînt mai întîi hidrolizate în monozaharide, care dau reacţiile menţionate.

Reacţia Molisch-Udranschi (reacţia generală cu α-naftol)

Ozele dau cu α- naftolul în mediu acid (H_2SO_4) o coloraţie violetă caracteristică, datorită transformării lor, sub acţiunea acidului sulfuric, în furfurol, respectiv în hidroximetil furfurol (v.pg. 556) care prin condensare cu α-naftolul, formează compuşi de culoare violetă. De exemplu:



Hidroximetil-furfurol α-Naftol Compus colorat

Materialul necesar. Glucoza cristalizată (sau altă hexoză), soluţie de α-naftol 10 % în alcool etilic, acid sulfuric concentrat, apă distilată; eprubetă.

Modul de lucru. Într-o eprubetă se introduc 0,1 g glucoză cristalizată, se adaugă 1 ml apă distilată şi apoi se agită pînă la dizolvare. Se adaugă cu ajutorul unei pipete 5 picături soluţie de α-naftol 10 % în alcool etilic şi se agită. Apoi se înclină eprubeta şi, fără a se agita, se introduce cu atenţie, lăsînd să se prelingă pe pereţii eprubetei (preferabil cu pipeta), 1 ml de acid sulfuric concentrat, care se lasă la fund.

La limita de separaţie dintre cele două straturi se formează un inel colorat în violet. Prin agitare, amestecul se încălzeşte şi se colorează uniform, iar la diluare cu apă se separă un precipitat violet.

Observaţie.

Reacţia de culoare cu α-naftol o dau toate glucidele (cetozele libere sau combinate în oligozaharide şi în polizaharide reacţionează cel mai intens). Este una din reacţiile generale cele mai sensibile pentru recunoaşterea glucidelor.

Reacţia cu α-naftol o dau şi dizaharidele precum şi polizaharidele. Aceasta se datoreşte faptului că atît oligozaharidele cît şi polizaharidele, sub acţiunea acidului sulfuric concentrat, sînt mai întîi hidrolizate în monozaharidele componente din care, prin prin pierderea intramoleculară a trei molecule de apă, rezultă (printre alte produse) furfurol sau derivaţi ai lui (hidroximetil-furfurol, etc., după caz), care se condensează cu α-naftolul formînd combinaţii colorate în violet.

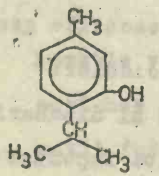
Materialul necesar. Glucoză, fructoză, zaharoză, amidon, celuloză, soluţie de α-naftol 10 % în alcool etilic, acid sulfuric concentrat, apă distilată, eprubete.

Modul de lucru. Experienţa se execută în paralel (simultan) cu cele cîteva glucide enumerate, folosind cîte o eprubetă pentru fiecare. In eprubetă se toarnă cîte 0,5-1 ml apă distilată, se introduce în fiecare o cantitate mică de substanţă de cercetat (de exemplu glucoză, zahăr, amidon, o bucăţică mică de hîrtie de filtru de 2-3 mm^2). Se adaugă două picături soluţie alcoolică de α-naftol 10 % şi apoi se agită amestecul, care se tulbură, datorită separării naftolului, care este greu solubil în apă.

Reacţia cu timolul

Monozaharidele reacţionează cu timolul (3-metil-6-izopropil-fenol), formînd un complex colorat în roşu-carmin.

Materialul necesar. Soluţie de glucoză sau arabinoză 1 %, soluţie de timol 3 % în alcool etilic, acid clorhidric concentrat (D=1,19); eprubete, baie de apă.



Timol

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce 1 ml soluţie de glucoză sau arabinoză 1 %, se adaugă 3-4 picături, din soluţia de timol şi 4-5 ml acid clorhidric concentrat. Se agită cu atenţie şi se încălzeşte cîteva minute pe baia de apă. Soluţia se colorează în roşu-carmin.

Reacţii de culoare specifice cetozelor şi de diferenţiere de aldoze.

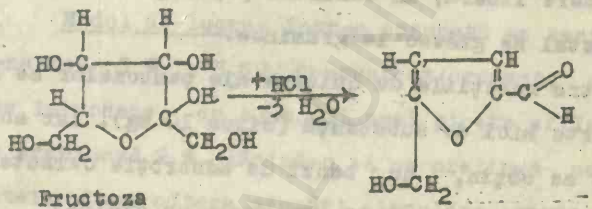
Reacţia cu rezorcină (reacţia Selivanov)

Reacţia Selivanov este una dintre cele mai importante reacţii de recunoaştere a cetozelor şi de diferenţiere a ceto-

zelor de aldoze pe baza unei colorații roșii caracteristice pe care o dau cetozele în prezența reactivului Selivanov (soluție de anumită concentrație conținînd rezorcină și HCl), la cald. Sub acțiunea acidului clorhidric concentrat cetozele, de exemplu fructoza, se transformă mult mai repede (de 15-20 de ori) în derivați de furfurol, respectiv în hidroximetil-furfurol, decît aldozele, ceea ce determină rapiditatea apariției culorii și intensitatea ei în soluțiile de fructoză și zaharoză.

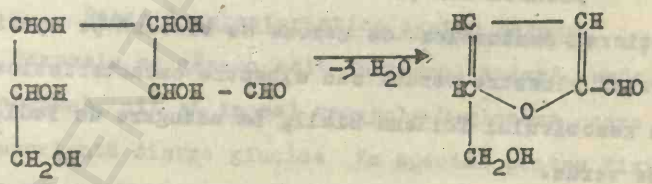
In aceleași condiții, aldozele dau cel mult o colorație slab roză, dar și aceasta, în general, după o încălzire mai îndelungată.

De exemplu, în cazul fructozei, au loc reacțiile:



Fructoza (forma furanozică)

Hidroximetil-furfurol



Fructoza

Hidroximetil-furfurol

Materialul necesar. Reactiv Selivanov (rezorcină 0,15 g, acid clorhidric concentrat 100 ml, apă distilată 200 ml), soluție de fructoză 2 % sau altă cetoză, soluție de glucoză 2 % (sau altă aldohexoză); eprubete, baie de apă, bec de gaz.

Modul de lucru.

a) In două eprubete se introduce separat cîte 1 ml soluţie de fructoză 2 % (sau de altă cetoză), şi respectiv glucoză 2 %. In fiecare eprubetă se adaugă cîte 2 ml reactiv Selivanov, se agită pentru ca soluţiile să se amestece bine şi apoi se introduc în baia de apă care fierbe, pentru cîteva minute. Proba cu fructoză (sau altă cetoză se colorează în roşu, iar proba cu glucoză în slab roz,

Identificarea pentozelor
Reacţii de culoare

In regnul animal, pentozele se găsesc în acizii nucleici, iar în stare liberă, în cazurile patologice de pentozurie. In regnul vegetal se găsesc la graminee.

Pentru reacţiile de culoare ale pentozelor se folosesc cantităţi foarte mici de substanţă (circa 10 mg), iar soluţiile colorate care se obţin, au benzi de adsorbţie caracteristice.

Reacţia Tollens-Biall (reacţia cu orcina)

Această reacţie de recunoaştere a pentozelor şi de diferenţiere a pentozelor de hexoze se bazează pe apariţia unei coloraţii albastre-verzui sau albastre caracteristice, în prezenţa reactivului Tollens-Biall. La adăugare de $FeCl_3$, culoarea devine verde.

Observaţie. Reacţia este dată şi de trioze.

Materialul necesar. Soluţie de arabinoză 2 %(sau de altă pentoză), reactiv Tollens-Biall, orcină (5-metilrezorcină) 0,1 g,acid clorhidric concentrat, soluţie de clorură de fer (III) 30 %; eprubete, bec de gaz.

Prepararea reactivului. Se dizolvă 0,1 g orcină în 30 ml acid clorhidric concentrat şi se adaugă 25 picături dintr-o soluţie apoasă 10 % de clorură de fer (III) 30 %.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se încălzesc la fierfere 4-5 ml reactiv Tollens-Biall şi imediat se adaugă 4-5 ml soluţie de arabinoză 2 % (sau de altă pentoză). Apare o coloraţie verde, care se accentuează treptat.

Reacţia P.Thomas (reacţia cu β-naftol)

In mediu acid, pentozele formează cu β-naftolul produşi de reacţie coloraţi în albastru.

Materialul necesar. Soluţie de arabinoză 2 % (sau altă pentoză), soluţie de β-naftol 3 % în acid sulfuric concentrat.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se toarnă 3 ml soluţie de β-naftol 3 % în H_2SO_4 concentrat (proaspăt preparată) şi apoi se introduce, cu ajutorul unei pipete efilate, 1 ml soluţie de arabinoză 2 %, lăsînd-o să se prelingă pe peretele eprubetei. După cîteva mişcări circulare, apare un inel de culoare albastră.

Reacţii caracteristice pentru hexoze

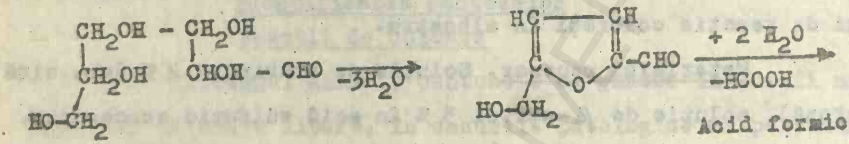
Hexozele se găsesc atît în regnul animal, unde joacă un rol important, cît şi în cel vegetal. D-glucoza, care este cea mai importantă dintre glucide în special pentru fiziologia animală şi vegetală, se găseşte în mierea de albine, în fructe şi în flori alături de D-fructoză; se găseşte în sînge în concentraţie de 0,1 %, iar scăderea sau creşterea concentraţiei sînt semne grave ale unei stări patologice.

Formarea acidului levulic din hexoze

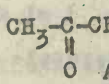
Formarea acidului levulic, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-COOH$, din

hexoze sub acţiunea acizilor minerali, este o reacţie caracteristică pentru hexoze şi serveşte la identificarea lor.

Acizii minerali relativ concentraţi deshidratează hexozele la cald: prin pierderea intramoleculară a trei molecule de apă, hexozele se transformă în hidroximetil-furfurol (v.pg. 557) care pierde apoi, într-o reacţie complicată de hidroliză, o moleculă de acid formic, transformîndu-se în acid levulic:

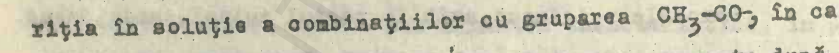


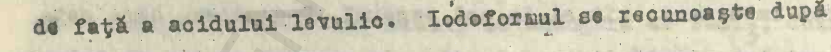
Aldohexoză — Hidroximetil-furfurol — Acid formic



Acid levulic

Prezenţa acidului levulic în amestecul de reacţie se pune în evidenţă prin reacţia iodoformului: prin tratare cu iod şi alcalii se formează iodoform CHI_3, ceeace dovedeşte apariţia în soluţie a combinaţiilor cu gruparea CH_3-CO-, în cazul de faţă a acidului levulic. Iodoformul se recunoaşte după mirosul său caracteristic.





Materialul necesar. Soluţie de glucoză 5 %, acid clorhidric concentrat (d = 1,18), soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu 5 %, apă distilată; dispozitiv pentru filtrare simplă, hîrtie de filtru, pahar Berzelius, eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce 1 ml soluţie de glucoză, se adaugă 2 ml acid clorhidric concentrat (d=1,18) şi apoi amestecul de reacţie se fierbe timp de 1-2 minute. Lichidul se închide la culoare şi se separă un precipitat brun floconos. Se răceşte eprubeta cu apă rece (la robinet), şi apoi se trece circa 0,5 ml din amestecul de reacţie într-o altă eprubetă. Se diluează de 10-12 ori cu apă distilată pînă la obţinerea unei soluţii tulburi de culoare brună-deschisă, care se filtrează printr-un filtru cutat, într-un pahar Berzelius de mărime potrivită. In filtratul limpede, galben-deschis, se adaugă 0,5-1 ml soluţie de iod în iodură de potasiu, se agită şi apoi se mai adaugă cu picătura 0,5-1 ml soluţie 5 % de hidroxid de sodiu sau potasiu pînă la decolorare. In lichidul decolorat se formează un precipitat de iodoform sub formă de tulbureală de culoare galbenă. Iodoformul se recunoaşte după mirosul său caracteristic.

Observaţie. Se poate constata că soluţie iniţială nu dă reacţia iodoformului nici la rece şi nici la cald.

Reacţii de recunoaştere a glucidelor reducătoare

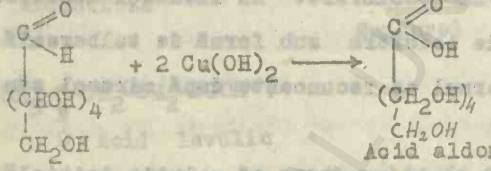
Fiind uşor oxidabile, monoglucidele şi diglucidele care. datorită legăturii monocarbonilice conţin în moleculă un hidroxil glicozidic liber, analog celui din monoglucide de exemplu: lactoza, maltoza, celobioza, posedă proprietăţi reducătoare, folosite în analiza chimică pentru recunoaşterea lor calitativă. Astfel, ele reduc soluţiile alcaline de ioni de cupru (II) complexaţi cu ioni tartrici (reactiv Fehling) la oxid roşu de Cu (I) respectiv Cu^{2+} la Cu^{+}), soluţiile alcaline amoniacale ale ionilor de argint (reactiv Tollens) la argint me-

talic (respectiv Ag^+ la Ag), care se depune sub formă de oglindă (oglinda de argint) etc.

Bazate pe aceste proprietăţi, sînt următoarele reacţii folosite în analiza chimică calitativă pentru recunoaşterea glucidelor reducătoare: reacţia Fehling, reacţia Tollens, reacţia Nylander.

Reacţia Fehling

Monoglucidele şi diglucidele reducătoare reacţionează cu reactivul Fehling, reducînd sărurile de cupru divalent la cupru monovalent, cu precipitarea oxidului de cupru (I) roşu. De exemplu, în cazul glucozei are loc reacţia:



Materialul necesar. Soluţie Fehling I (obţinută prin dizolvarea a 7 g sulfat de cupru cristalizat $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ în 100 ml apă distilată), soluţie Fehling II (obţinută prin dizolvarea a 35 g tartrat dublu de sodiu şi potasiu numit sare Seignette şi 10 g NaOH în 100 ml apă distilată), soluţie de glucoză 2 %, soluţie de fructoză 2 % sau altă oză, apă distilată; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Într-o eprubetă se amestecă 1 ml soluţie Fehling I cu 1 ml soluţie Fehling II, obţinîndu-se 2 ml reactiv Fehling, colorat în albastru intens, datorită formării complexului cupric solubil. Se adaugă 2 ml soluţie de glucoză 2 % (sau altă oză) şi se încălzeşte la fierbere cîteva minute.

observînd apariţia unui precipitat roşu-cărămiziu de oxid de Cu (I) (Cu_2O).

Observaţii

- Reacţia fiind foarte sensibilă, serveşte la punerea în evidenţă a glucozei în lichidele biologice.

- Deoarece cantitatea de Cu_2O ce se formează este direct proporţională cu cantitatea de glucoză sau altă glucidă reducătoare luată în lucru, reacţia respectivă poate servi şi la determinări cantitative.

Reacţia Tollens

Monoglucidele şi diglucidele reducătoare reacţionează cu reactivul Tollens, reducînd azotatul de argint amoniacal, cu depunere de argint metalic, sub forma unei oglinzi. Prin încălzire uşoară reacţia poate fi accelerată.

Materialul necesar. Soluţie de glucoză 2 % sau altă ozăj soluţie de hidroxid de amoniu 20 %, soluţie de azotat de argint 5 %; eprubete, baie de apă, bec de gaz.

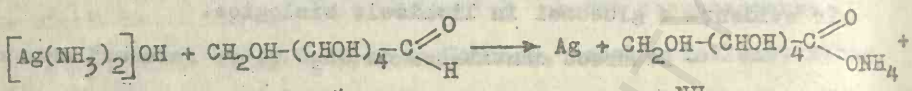
Modul de lucru. Intr-o eprubetă perfect curată (spălată în prealabil cu soluţie fierbinte de alcalii sau cu amestec cromic, sau cu acid azotic şi apoi clătită bine cu apă distilată), se prepară iniţial reactivul Tollens astfel: se introduce soluţie de azotat de argint 5 % şi apoi se adaugă cu picătura soluţie de hidroxid de amoniu 20 %, pînă la dizolvarea precipitatului de oxid de argint ce se formează iniţial, rezultînd în final hidroxid diamoniaco-argentic (reactivul Tollens):

$$2\ AgNO_3 + 2\ NH_4OH = Ag_2O + 2\ NH_4NO_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + 4\ NH_4OH = 2\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + OH^- + 3\ H_2O$$

Hidroxid diamoniacoargentic

Se adaugă 0,5 ml soluţie de glucoză 2 % (sau altă oză) şi apoi se încălzeşte pe baie de apă la 40-50°C, timp de 10-15 minute, observînd formarea oglinzii de argint pe pereţii eprubetei, datorită depunerii argintului metalic rezultat din reacţia :



Reacţia Trommer

Materialul necesar. Glucoză, lactoză sau alt zahăr reducător, soluţie diluată de sulfat de cupru; eprubete, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce 1 ml soluţie de glucoză 2 %, se adaugă 2 ml reactiv Trommer şi apoi se încălzeşte la fierbere cîteva minute, observînd apariţia unui precipitat roşu-cărămiziu de Cu_2O.

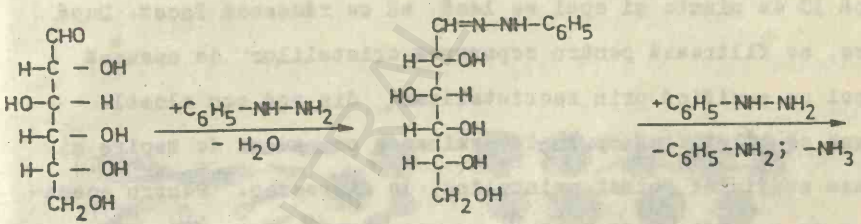
Reacţia cu fenilhidrazina

Obţinerea osazonelor

Monoglucidele reacţionează la cald cu fenilhidrazina, C_6H_5-NH-NH_2, formînd la rece, în soluţie alcoolică, apoasă sau acetică, fenilhidrazone (substanţe incolore, solubile în apă), iar la cald şi cu exces de fenilhidrazină, în soluţie slab acidă (de acid acetic), osazone. Osazonele sînt substanţe cristaline, galbene, în general greu solubile în apă, cu puncte de topire şi forme cristaline caracteristice, folosite frecvent pentru identificarea şi diferenţierea monoglucidelor. Deoarece punctele de topire ale mai multor osazone sînt foarte apropiate ca valoare, diferenţierea fiind dificilă, de fiecare dată trebuie studiată şi forma cristalină. In acest scop se ia o pică-

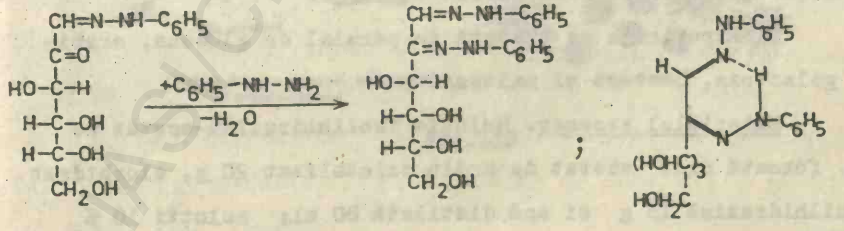
tură din amestecul de reacţie şi se examinează la microscop pg. 570).

Reacţia dintre monoglucide şi fenilhidrazină, care duce la formarea osazonelor, parcurge, în general, următoarele etape: a) fenilhidrazina reacţionează cu grupa carbonil a monozaharidelor formînd fenilhidrazone; b) fenilhidrazonele care se formează, reacţionează cu fenilhidrazina în continuare: grupa de alcool secundar CHOH, vecină cu carbonilul este dehidrogenată (oxidată) transformîndu-se în grupă carbonil (hidrogenul pus în libertate transformă o a doua moleculă de fenilhidrazină în anilină şi amoniac); c) noua grupă carbonil reacţionează cu o a treia moleculă de fenilhidrazină, rezultînd o osazonă. De exemplu:



Aldo-hexoză (D-glucoză)

Fenil-hidrazonă



Produs intermediar

Osazonă

Osazona(formulare chelatică)

Cu ajutorul spectrelor RMN s-a dovedit că structura osazonelor este chelatică.

Materialul necesar. Fenilhidrazină, acid acetic glacial, apă distilată, glucoză, arabinoză, galactoză, lactoză, maltoză; eprubete, baie de apă, bec de gaz, dispozitiv pentru filtrare.

Modul de lucru.

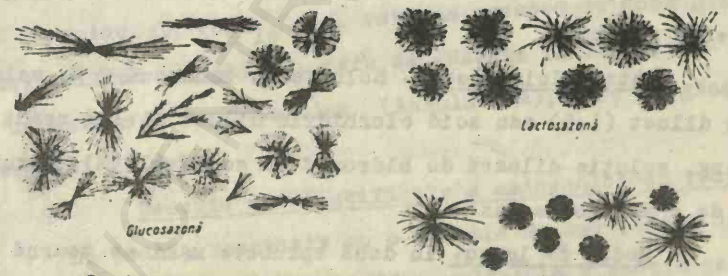
1. Intr-o eprubetă se dizolvă 0,2 g glucidă de cercetat, într-un ml de apă distilată. Intr-o altă eprubetă se agită 0,5 ml fenilhidrazină cu 0,5 ml acid acetic glacial în 2 ml apă distilată, pînă la obținerea unei soluții clare, rezultînd acetatul de fenilhidrazină. La această soluție se adaugă soluția de glucidă, iar amestecul astfel obținut se fierbe pe baia de apă 30 de minute și apoi se lasă să se răcească încet. După răcire, se filtrează pentru separarea cristalilor de osazonă și apoi se purifică prin recristalizare din apă sau alcool. Osazona se identifică prin determinarea punctului de topire și pe baza studiului formei cristaline, la microscop. Pentru aceasta, se ia o picătură din soluția amestecului de reacție și se examinează la microscop cristalii care se depun, sau o picătură din soluția din care se face recristalizarea.

2. Experiența se execută în paralel cu glucoza, arabinoza, galactoza, lactoza și maltoza.

Materialul necesar. Soluție fenilhidrazină-acetat de sodiu, formată din: acetat de sodiu cristalizat 20 g, clorhidrat de fenilhidrazină 15 g și apă distilată 80 ml; soluții 10 % de glucoză, arabinoză, galactoză, maltoză, lactoză.

Modul de lucru. In eprubete diferite se introduce cîte 1 ml soluţie 10 % de glucoză, arabinoză, galactoză, maltoză, lactoză, şi apoi se adaugă în fiecare cîte 3 ml soluţie fenilhidrazină-acetat de sodiu.

Cele patru eprubete conţinînd fiecare amestecul de reacţie necesar obţinerii osazonei corespunzătoare, preparat conform indicaţiilor de mai sus, se încălzesc împreună pe baie de apă, menţinîndu-le la fierbere 30 minute. Se lasă să se răcească, fără a agita eprubetele. Osazonele monoglucidelor încep să se separe după un scurt timp (înaintea osazonelor diglucidelor), pe cînd osazonele diglucidelor se formează mai încet. Fiecare glucidă formează cristalele de osazonă care se pot diferenţia la microscop: ace grupate în mănunchiuri, rozete, crenguţe de brad etc. In figura nr.112 sînt prezentate formele cristalelor unor osazone.

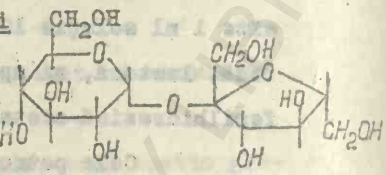


Cristale de glucosazonă, lactosazonă şi arabinosazonă.

Fig.112

Identificarea dizaharidelor

Hidroliza(inversia) zaharozei



Zaharoza prezintă importanţă ca aliment. La noi în ţară se extrage din sfecla de zahăr.

Neavînd grupări carbonil libere (ambele sînt blocate), zaharoza nu are proprietăţi reducătoare şi, în consecinţă, nu va da reacţiile specifice ozelor, decît după o prealabilă hidroliză acidă sau enzimatică.

Prin hidroliza zaharozei sub acţiunea catalitică a acizilor minerali (adică a ionilor de hidrogen H^+) sau prin hidroliză enzimatică, se obţin monoglucidele componente: D-glucoza şi D-fructoza:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Zaharoză — α-D(+)-Glucoză; β-D(-)-Fructoză

Produsul hidrolizei se pune în evidenţă prin reacţiile caracteristice de reducere, comparativ cu soluţia iniţială de zaharoză care, neavînd hidroxil glicozidic liber (v.pg.555), nu dă aceste reacţii.

Materialul necesar. Soluţie de zaharoză 2 %, acid sulfuric diluat (1:5) sau acid clorhidric diluat (1:1), reactiv Fehling, soluţie diluată de hidroxid de sodiu (10 %); eprubete, baie de apă, bec de gaz.

Modul de lucru. In două eprubete mari se toarnă cîte 8-10 ml soluţie 1 % de zaharoză; într-una din ele se adaugă 3-4 picături de acid sulfuric diluat (1:5) sau acid clorhidric diluat (1:1) şi apoi se încălzesc ambele eprubete, concomitent,

pe o baie de apă, la fierbere, timp de 10-15 minute. După răcire, cu soluţiile din ambele eprubete se încearcă separat reacţiile: cu reactivul Fehling, cu reactivul Tollens şi cu α-naftol, observînd deosebirile datorate pe de o parte glucozei şi fructozei, iar pe de altă parte zaharozei care, din cauza legăturii dicarbonilice, nu dă reacţiile respective decît după o prealabilă hidroliză.

Reacţii de recunoaştere a poliglucidelor

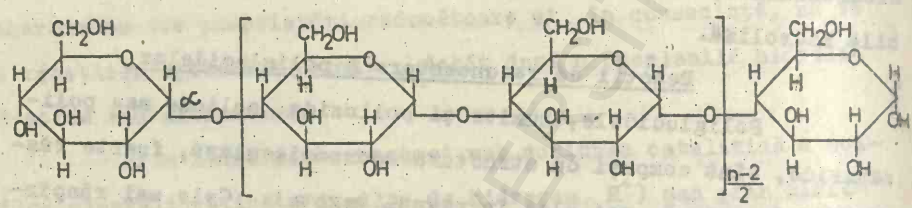
Poliglucidele, numite şi poliozide, polioze sau polizaharide, sînt compuşi cu structură macromoleculară, foarte răspîndiţi în natură, mai ales în regnul vegetal. Cele mai răspîndite şi mai importante sînt: celuloza, amidonul (în regnul vegetal) şi glicogenul (în regnul animal, anume la nivelul ficatului şi muşchilor). Aceste trei poliglucide sînt constituite din resturi de D-glucoză (în care se transformă prin hidroliză acidă), dar diferă între ele atît prin legăturile ce se realizează între moleculele de glucoză cît şi prin orientarea spaţială a macromoleculei.

Amidonul, $(C_6H_{10}O_5)_n$, este un amestec de două poliglucide: amiloza (solubilă), care se găseşte în interiorul granulei de amidon şi amilopectina (insolubilă), care se găseşte în învelişul granulei.

Reacţia de identificare a amidonului cu iodul

Cu iodul, respectiv cu o soluţie de iod-iodură de potasiu (soluţia Lugol), amidonul dă o coloraţie albastră caracteristică, care la încălzire dispare, iar la răcire reapare. De fapt, această coloraţie este dată de amiloză şi este atribuită formării unor "combinaţii de incluziune", rezultate în urma

aşezării atomilor de iod uniţi sub forma de lanţ -I-I- în interiorul spiralei formate de macromolecule de amiloză. Macromolecula de amiloză este constituită din resturi de D-glucopiranoză unite prin legături α-glicozidice, în poziţiile 1,4:



Reacţia dintre amidon şi iod este caracteristică şi foloseşte la identificarea amidonului, respectiv a iodului.

Materialul necesar. Soluţie de amidon 1 %, soluţie Lugol formată din: iod (cristale) 1 g, iodură de potasiu cristalizată 2 g, apă distilată 100 ml;

Modul de lucru. Într-o eprubetă se introduce 1 ml din soluţia de amidon şi se adaugă 3 picături soluţie Lugol. Apare o coloraţie albastră intensă, care la încălzire dispare complet, iar prin răcire reapare.

Hidroliza amidonului

Prin hidroliză cu acizi minerali, amidonul trece în D-glucoză, cu randament cantitativ. Iniţial se formează dextrina, apoi maltoza şi în cele din urmă glucoza, care reprezintă unitatea de bază a macromoleculelor de amiloză şi amilopectină.

Hidroliza globală a amidonului se poate exprima prin ecuaţia:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

Hidroliza amidonului sub acţiunea acizilor

Materialul necesar. Soluţie de amidon, acid sulfuric diluat, soluţie de iod, carbonat de calciu, reactiv Fehling sau reactiv Tollens; eprubete, pipetă gradată, dispozitiv pentru filtrare, hîrtie de filtru, pahar Berzelius sau balonaş de 100 ml, pirostie, sită metalică cu azbest, stativ cu inel şi clemă, bec de gaz, stativ pentru eprubete.

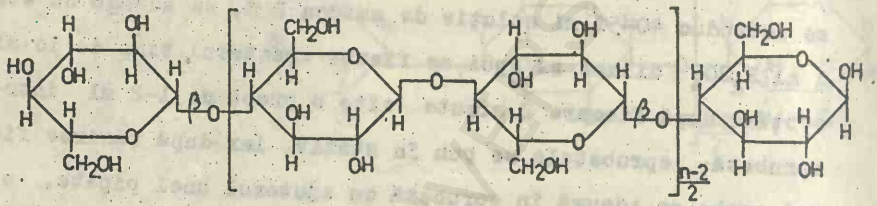
Modul de lucru. Intr-un pahar sau balonaş de 100 ml se introduc 40-50 ml soluţie de amidon 2 %, se adaugă cu atenţie 1 ml H_2SO_4 diluat şi apoi se fierbe amestecul timp de 10 minute, scoţînd după fiecare 2 minute cîte o probă de 1-2 ml într-o eprubetă; eprubetele se pun în stativ, iar după răcirea fiecărei probe se adaugă în eprubetă cu ajutorul unei pipete, o picătură soluţie de iod şi apoi se compară coloraţiile apărute în toate eprubetele, observînd variaţia culorii la reacţia cu iod, datorită hidrolizei din ce în ce mai avansate a amidonului. Din momentul în care proba nu-şi mai schimbă culoarea sub acţiunea iodului, se mai fierbe soluţia 5 minute, apoi se lasă să se răcească (sau se răceşte cu apă la robinet), se neutralizează acidul sulfuric cu 2 g carbonat de calciu care se adaugă treptat, sub agitarea amestecului de reacţie. Pentru îndepărtarea precipitatului format din sulfat de calciu şi carbonat de calciu nereacţionat se filtrează iar cu soluţia limpede obţinută se execută reacţiile specifice pentru glucoză (reacţia Fehling sau reacţia Tollens).

Dizolvarea celulozei în reactiv cuproamoniacal (reactiv Schweitzer)

Celuloza este foarte răspîndită în regnul vegetal fiind (împreună cu hemiceluloze, lignină, pentozani, materii pec-

tice), răşini etc.) materialul din care sînt construiţi pereţii celulelor vegetale.

Celuloza este compusă din macromolecule filiforme, în care resturile de D-glucopiranoză sînt unite între ele prin legături β -glicozidice, în poziţiile 1,4, prin atomi de oxigen şi rotite, unul faţă de altul cu 180°:



Macromolecula de celuloză

Celuloza este insolubilă în apă (datorită numeroaselor legături de hidrogen existente între macromolecule apa nu poate să rupă aceste legături şi să solvateze macromoleculele, ci produce numai o îmbibare limitată a celulozei), în solvenţi organici, în acizi minerali diluaţi şi în soluţiile apoase de alcalii.

Dizolvantul caracteristic al celulozei este soluţia apoasă a hidroxidului tetraamoniacocupric $\left[Cu(NH_3)_4\right](OH)_2$, deci $\left[Cu(NH_3)_4\right]^{2+}\ 2\ HO^-$, cunoscut sub denumirea de reactiv Schweitzer care este o bază puternică. Se obţine prin dizolvarea într-o soluţie concentrată de amoniac a hidroxidului de cupru $Cu(OH)_2$, rezultat din reacţia sulfatului de cupru (II) cu hidroxid de sodiu (în exces), conform ecuaţiilor:

$$CuSO_4 + 2\ NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_4OH, \left[Cu(NH_3)_4\right](OH)_2 + 4\ H_2O$$

Dizolvarea celulozei este totdeauna precedată de o puternică îmbibiţie. Soluţiile de celuloză, chiar cele diluate sînt vîscoase.

Materialul necesar. Celuloză (vată medicinală, hîrtie de filtru), soluţie de sulfat de cupru 5 %, soluţie de amoniac 25 %, soluţie de hidroxid de sodiu 5 %, apă distilată, acid clorhidric concentrat; eprubete, baghetă de sticlă, pahar Berzelius, bec de gaz.

Modul de lucru.

1. Intr-o eprubetă se introduc cîţiva ml soluţie de sulfat de cupru 5 % şi se adaugă picătură cu picătură soluţie de hidroxid de sodiu 5 %, pînă cînd nu se mai separă precipitat albastru de hidroxid de cupru. Lichidul se îndepărtează prin decantare, iar precipitatul rămas se tratează cu o soluţie de amoniac 25 %, care se adaugă picătură cu picătură, pînă la dizolvarea completă a precipitatului, obţinîndu-se astfel soluţie albastră de hidroxid tetraamoniacocupric (reactiv Schweitzer).

Se introduce în soluţie o bucăţică de vată medicinală, sau o bucăţică de hîrtie de filtru puţin scămoşată şi apoi se agită (se amestecă) bine cu o baghetă de sticlă, pînă la dizolvare. Se formează o soluţie vîscoasă. Prin adăugare de acid clorhidric diluat (1:5), soluţia se decolorează şi se separă celuloza liberă, în general, sub forma unui precipitat alb gelatinos.

2. Intr-o eprubetă se toarnă 5 ml reactiv Schweitzer, în care se introduce o bucăţică de vată medicinală sau o bucăţică de hîrtie de filtru puţin scămoşată. Se agită şi se lasă în repaus. Prin agitare, fibrele de celuloză sînt atacate, di-

zolvîndu-se aproape complet şi formînd o soluţie vîscoasă; 1 ml din această soluţie se introduce într-o eprubetă, se diluează cu 4-5 ml apă distilată şi apoi se acidulează cu 10-12 ml acid clorhidric diluat (1:5). Amestecul se decolorează imediat aproape complet şi se separă celuloza, sub formă de precipitat alb gelatinos.

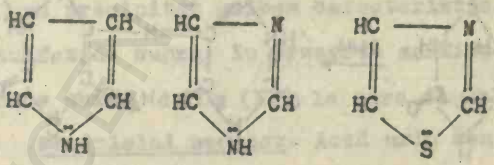
Prepararea reactivului (reactiv Schweitzer). Intr-un pahar de mărime potrivită se face o soluţie de sulfat de cupru 5 % şi apoi se adaugă soluţie de hidroxid de sodiu 5 % cu picătura pînă cînd nu se mai separă precipitat albastru de hidroxid de Cu(II). Precipitatul se filtrează, se spală de 2-3 ori cu apă distilată, se stoarce în hîrtie de filtru. Se introduce într-un pahar de mărime potrivită şi imediat se adaugă cu picătura o soluţie de amoniac (25 %), pînă la dizolvarea completă a precipitatului. Se obţine o soluţie albastră de hidroxid tetraamoniacocupric, numită soluţie cuproamoniacală, sau soluţie cuproxam, sau reactiv Schweitzer, rezultat din reacţia hidroxidului de Cu(II), $Cu(OH)_2$ cu NH_3.

COMBINAŢII HETEROCICLICE

Combinaţiile heterociclice conţin drept componente ale ciclului pe lîngă atomii de carbon şi atomi ai altor elemente, în special oxigen, azot şi sulf. Numeroase combinaţii heterociclice apar în natură, avînd importante funcţiuni biologice în plante şi animale, ca de exemplu clorofila a cărei funcţie biologică constă în favorizarea fotosintezei glucidelor, sau hemoglobina a cărei funcţie biologică în organism este de transmiţător de oxigen.

Unele heterocicluri cu cinci şi şase atomi au caracter aromatic datorită prezenţei unui sistem de şase electroni π care se găsesc conjugaţi între ei în ciclu, constituind sextetul aromatic. Dintre combinaţiile heterociclice cu caracter aromatic cu cinci atomi cel mai important este pirolul; nucleul pirolic intră în constituţia hemoglobinei din sînge, a clorofilei din frunze, a vitaminei B_{12}, a unor enzime, a unor alcaloizi, cum este de exemplu nicotina. În cazul pirolului, caracterul aromatic se explică prin existenţa la atomul de azot a unei perechi de electroni neparticipanţi p care, cu cei patru electroni π ai dublelor legături, formează orbitalii moleculari extinşi al ciclului aromatic (sextetul aromatic).

Un alt heterociclu important este imidazolul, care se întîlneşte într-o serie de combinaţii naturale importante din punct de vedere fiziologic, cum sînt de exemplu purinele. Inelul tiazolic (mai exact tiazolidinic) se întîlneşte în molecula penicilinelor. Inele heterociclice cu oxigen sînt conţinute în moleculele coloranţilor din fructe şi flori etc.



Pirol Imidazol Tiazol

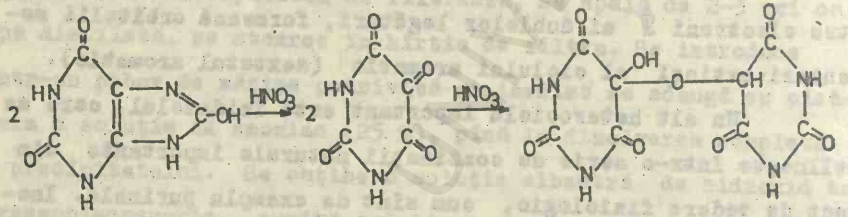
REACŢII DE RECUNOAŞTERE ALE PURINELOR

Din grupa purinei fac parte o serie de produşi naturali de importanţă fundamentală pentru fiziologia animală şi vegetală, ca adenina şi guanina (componente ale acizilor nu-

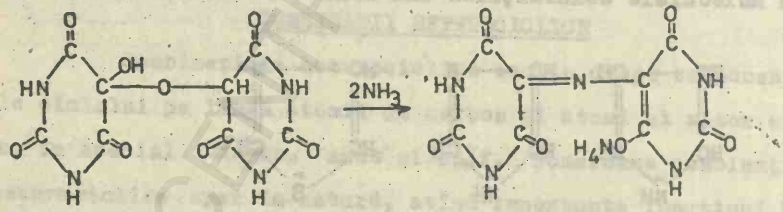
clelci), acidul uric, xantina, hipoxantina etc.

Reacţia murexidului

Unii derivaţi de purină, ca acidul uric, cafeina, dau aşa numita reacţie a murexidului. Reacţia serveşte la recunoaşterea purinelor, pe baza apariţiei unei coloraţii roşii deschise (purpurii) caracteristice murexidului. Pentru aceasta, purinele se oxidează cu acid azotic concentrat; rezultă aloxantina, care prin tratare cu amoniac trece în murexid (sarea de amoniu a acidului purpuric). In cazul acidului uric au loc reacţiile:



Acid uric — Aloxan — Aloxantină



Aloxantina — Murexid

Denumirea de murexid se datoreşte asemănării culorii lui cu aceea a purpurii antice, care se obţine din moluştele din specia Murex.

Materialul necesar. Acid uric, acid azotic concentrat (d = 1,4), soluţie concentrată de amoniac, soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu 5-7 %; capsulă mică de porţelan sau capac de creuzet de porţelan, pirostie, sită metalică cu azbest, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o capsulă de porţelan se pun cîteva cristale de acid uric, se umectează cu 3-4 picături de acid azotic şi apoi se evaporă amestecul obţinut pînă la sicitate, sub nisă, pe o sită metalică, încălzind încet, sau pe baie de nisip. Reziduul rămas în capsulă, colorat în roşu deschis datorită aloxantinei, se lasă să se răcească şi apoi se umezeşte la o margine, cu ajutorul unei baghete de sticlă, cu o picătură de soluţie de hidroxid de amoniu concentrat, iar la altă margine cu o picătură dintr-o soluţie 5-7 % de hidroxid de sodiu sau potasiu. In primul caz apare o coloraţie roşie-purpurie, datorită formării sării de amoniu a acidului purpuric, numită murexid, iar prin tratare cu alcalii apare o coloraţie albastră caracteristică a sării alcaline respective.

Reacţia purinelor cu sărurile de cupru (I)

Purinele (derivaţii de purină) formează cu sărurile de Cu(I) un precipitat galben caracteristic. Se foloseşte de obicei sulfat de cupru în prezenţa sulfitului acid de sodiu, care reduce sarea de Cu (II) la sare de Cu (I).

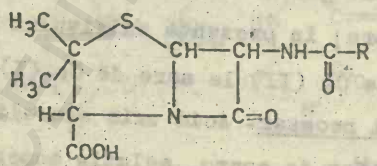
Materialul necesar. Acid uric sau alt derivat de purină, soluţie de sulfat de cupru, soluţie concentrată de sulfit acid de sodiu, soluţie de carbonat de disodiu, apă distilată; eprubete, bec de gaz, hîrtie de turnesol.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se introduce o cantitate mică de acid uric sau un alt derivat de purină, se adaugă puţină apă, se alcalinizează slab cu o soluţie de carbonat de disodiu şi apoi se încălzeşte la flacăra unui bec. Se adaugă 2-3 ml dintr-o soluţie concentrată de bisulfit de sodiu, se agită bine şi apoi se introduce, cu picătura, o soluţie de sulfat de cupru, observînd formarea unui precipitat galben al sării de Cu (II) a acidului uric, respectiv a altui derivat de purină.

PENICILINE

Identificarea penicilinelor G,V şi oxacilinei

Penicilinele sînt antibiotice produse de diferite tulpini de mucegaiuri, mai ales de Pencillium notatum şi Chrysogenum, care conţin în moleculă un inel tiazolidinic condensat cu un ciclu lactamic. Produsul obţinut pe cale biologică nedirijată, într-o fermentaţie normală, este un amestec de mai multe penicilline înrudite ca structură chimică şi deosebindu-se între ele prin natura radicalului R, care poate fi: benzil $C_6H_5 - CH_2 -$ (penicilina G), fenoximetilen $C_6H_5 — O-CH_2 —$ (penicilina V) etc.

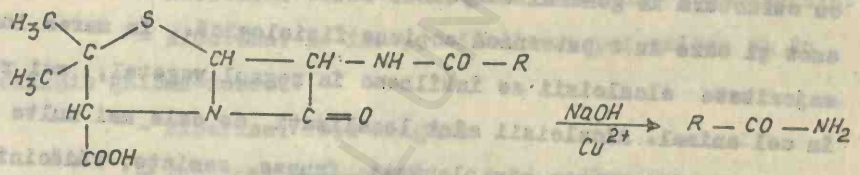


Penicilină

Pe cale dirijată se poate obţine aproape exclusiv fiecare din aceste penicilline. Prin sinteză parţială s-au preparat o serie de penicilline, în care R este diferit de radicalii conţinuţi în penicilinele naturale, de exemplu oxacilina, în care R = 3 - fenil - 5 - metilizoxazolil.

O metodă nouă şi foarte simplă de identificare a unor peniciline, printre care se numără penicilinele G,V şi oxacilina, se bazează pe o reacţie de degradare, care scindează uşor restul acidului din catena laterală sub forma amidei acidului respectiv uşor de izolat. Reacţia are loc sub acţiunea sărurilor de cupru (Cu^{2+}) în mediu alcalin şi decurge în 2-3 minute, odată cu separarea amidei ce poate fi izolată prin filtrare şi identificată prin determinarea punctului de topire.

Mecanismul acestei reacţii de scindare a acidului sub forma amidei nu se cunoaşte încă cu precizie. S-a constatat că cantitatea de amidă scindată depinde de cantitatea de sare de



cupru adăugată. Cantitatea de amidă care se separă din mediul de reacţie, depinde de solubilitatea ei în apă. De exemplu, în cazul penicilinei G (benzil-penicilinei), amida acidului fenilacetic care se formează, fiind uşor solubilă în apă, se separă în cantitate mică, iar în cazul oxacilinei, amida acidului 5-metil-3-fenilizoxazolil -4-carboxilic fiind greu solubilă, se separă aproape cantitativ.

Materialul necesar. Penicilină G, penicilină V, oxacilină, soluţie de hidroxid de sodiu 2n, soluţie de sulfat de cupru 20 %, apă distilată; eprubetă, dispozitiv pentru filtrare, hîrtie de filtru, dispozitiv pentru determinarea punctului de topire, bec de gaz.

Modul de lucru. Intr-o eprubetă se dizolvă circa 0,2 g penicilină în 2 ml hidroxid de sodiu 2n şi apoi se adaugă sub agitare 1 ml soluţie sulfat de cupru 20 %. După o agitare de 2-3 minute, amida separată se filtrează, se spală pe filtru cu apă distilată, apoi cu o soluţie de acid clorhidric 2n şi apoi din nou cu apă distilată. Se usucă şi se determină punctul de topire al amidei respective acidului benzilic.

ALCALOIZI

Alcaloizii sînt substanţe organice cu caracter bazic, cu structură în general complexă, heterociclică, care conţin azot şi care au o puternică acţiune fiziologică. In marea lor majoritate alcaloizii se întîlnesc în regnul vegetal, mai rar în cel animal. Alcaloizii sînt localizaţi de cele mai multe ori în anumite organe ale plantei: frunze, seminţe, rădăcini sau coajă. In plante, alcaloizii se găsesc ca săruri ale acizilor vegetali obişnuiţi, cum sînt acidul citric, acidul tartric şi acidul oxalic etc. In unele plante alcaloizii sînt însă legaţi de acizi specifici, cum este de exemplu acidul fumaric, din fumariţă, (Fumaria officinalis).

Pentru izolarea alcaloizilor se tratează planta mărunţită, sau extractul ei apos, cu o bază (hidroxid alcalin sau amoniac) pentru a pune în libertate alcaloidul din sărurile sale. Apoi se extrage din soluţie cu un dizolvant (eter, cloroform). In cazul alcaloizilor volatili, cum este nicotina, se foloseşte distilarea cu vapori de apă.

Avînd constituţii diferite şi în majoritatea cazurilor foarte complexe, conţinînd în moleculă nuclee heterociclice, aromatice, izociclice etc., nu există o metodă generală de

identificare a lor însă, de la caz la caz, s-au găsit reacţii caracteristice pentru unii alcaloizi. Identificarea alcaloizilor se face în general fie prin reacţii de culoare caracteristice pentru anumiţi alcaloizi, fie prin reacţii de precipitare.

Reacţii de culoare

1. Cu acid sulfuric concentrat (d = 1,84)

- Aconitina: întîi galben - slab, apoi galben-roşu, pînă la roşu-brun.

- Codeina: la început incolor, apoi treptat, albăstrui.

- Colchicina: galben.

- Narceina: verde-brun, prin încălzire roşu-sanguin.

- Nicotina: la început incolor, apoi galben şi în sfîrşit galben-roşcat.

- Piperina: roşu-sanguin.

- Tebaina: roşu-sanguin, apoi galben.

- Veratrina: la început galben, trece repede în portocaliu şi apoi roşu ca sîngele.

2. Cu acid azotic concentrat (d = 1,4)

- Berberina: roşu-brun

- Brucina: roşu-brun apoi trece în galben-portocaliu.

- Codeina: galben pînă la roşu.

- Colchicina: violet apoi roşu-brun.

- Delfinina: gălbui.

- Emetina: Fisostigmina: galben.

- Morfina: roşu-galben.

- Narceina: mai întîi albastru-verzui, apoi violet închis cu nuanţă verzuie şi prin încălzire roşu ca cireaşa.

- Narcotina: la început galben, apoi incolor.

- Papaverina: roşu închis.

- Piperina: formează o masă răşinoasă, care sub acţiunea alcaliilor devine roşie.

- Strionina: galbenă

- Tebaina: galbenă

- Veratina: galbenă

3. Cu acid selenios şi acid sulfuric

Reactivul se obţine dizolvînd 0,5 g acid selenios în 100 ml acid sulfuric concentrat.

	La rece	La încălzire
Aconitina:	aproape incolor, slab galben	violet-brun
Apomorfina:	violet albastru	brun închis
Atropina:	incolor	aproape incolor
Brucina:	galben-roşu	galben-portocaliu
Chinina:	incolor	brun deschis
Cocaina:	incolor	galben roz
Codeina:	albastru, trece în verde şi apoi trece prin verde măsliniu, devine incolor;	brun
Narcotina:	gălbui	gălbui
Cafeina:	incolor	incolor
Morfina:	albastru, apoi albastru-verzui pînă la verde măsliniu	brun
Papaverina:	albastru verzui închis, apoi violet intens	violet închis
Strionina:	incolor	incolor
Tebaina:	intens portocaliu, dar culoarea se deschide	brun închis
Veratrina:	galben-portocaliu, apoi verde măsliniu	violet cu nuanţă brună.

In afară de acești reactivi de culoare, mai există și alți reactivi cu care se pot face încercări. Din compararea rezultatelor obținute se pot trage concluzii precise asupra identității unui alcaloid.

Reacții de precipitare

Precipitarea cu soluție de iod în iodură de potasiu

Reactivul se prepară în felul următor: 5 g iod și 10 g iodură de potasiu se dizolvă în 100 ml apă distilată. Precipitarea cu acest reactiv se datorește formării de periodați ai iodhidraților alcaloizilor respectivi. Formează precipitate roșii cu acest reactiv următorii alcaloizi: berberina, colchicina, codeina, delfinina, morfina, narcotina, papaverina, stricnina, tebaina, iar precipitate roșii-brune: atropina, chinina, nicotina. Cafeina precipită cu o coloratie brună închisă, murdară, iar narceina cu o coloratie brună.

Precipitarea cu clorură de mercur(II). Clorhidrații alcaloizilor formează cu clorura de mercur(II) complecși insolubili în apă. Precipitatele respective sînt albe, bine cristalizate și, avînd compoziție constantă, pot servi la determinări cantitative.

Reactivul se prepară astfel: se face o soluție apoasă de clorură de mercur (II) de concentrația 1:20.

Precipitarea cu acid fosfowolframic. Acidul fosfowolframic este un reactiv foarte sensibil pentru alcaloizi (de exemplu stricnina poate să fie identificată la o concentrație de 1:200.000), așa încît reactivul poate servi și pentru dozări.

Prepararea reactivului. Intr-o capsulă de mărime potrivită se dizolvă circa 0,5 g wolframat de disodiu în apă fierbin-

te, în care s-a adăugat în prealabil o cantitate de acid fosforic de densitate 1,13 egală cu jumătate din greutatea apei. Soluţia obţinută se evaporă la sicitate, obţinîndu-se cristale cubice de acid fosfowolframic.

Modul de lucru. Cu reactivul preparat se tratează o soluţie apoasă foarte diluată a unui clorhidrat de alcaloid. Imediat se formează un precipitat floconos, care cu timpul devine mai dens.

Precipitarea cu o soluţie de tetraiodomercuriat de dipotasiu, $K_2[(HgJ_4)]$ (Reactivul F.Mayer, numit aşa după autor, este soluţia limpede ce se obţine prin dizolvarea a 13,546 g clorură mercurică şi a 49 g iodură de potasiu într-un litru de apă).

Modul de lucru. Intr-o eprubetă conţinînd o soluţie apoasă de clorhidrat sau de sulfat al unui alcaloid se adaugă reactivul F.Mayer. Se obţin precipitate fie amorfe, fie cristaline. Iodura de mercur - potasiu este un reactiv foarte sensibil pentru majoritatea alcaloizilor (exceptînd cafeina, colchicina şi solanina) cu care formează precipitate amorfe sau cristaline, reactivul poate servi pentru dozarea alcaloizilor.

Observaţie. In afară de reactivii indicaţi, se mai folosesc şi alţii, de asemenea foarte sensibili, de exemplu acidul cloroplatinic, clorura de aur, acizii fosfoantimonici, fosfomolibdenici, acidul picric, acidul picrolonic, nitro-fenolii etc.

DENSITĂȚILE SOLUȚIILOR DE ACID CLORHDRIC IN APĂ

HCl; PM = 36,47

d_4^{20}	%greut HCl	d_4^{20}	%greut HCl	d_4^{20}	%greut HCl	d_4^{20}	% greut HCl
1,000	0,3600	1,050	10,52	1,100	20,39	1,155	31,14
1,005	0,360	1,055	11,52	1,105	21,36	1,160	32,14
1,010	2,364	1,060	12,51	1,110	22,33	1,165	33,16
1,015	3,374	1,065	13,50	1,115	23,29	1,170	34,18
1,020	4,388	1,070	14,495	1,125	25,22	1,175	35,20
1,025	5,408	1,075	15,485	1,130	26,20	1,180	36,23
1,030	6,433	1,080	16,47	1,135	27,18	1,185	37,27
1,035	7,464	1,085	17,45	1,140	28,18	1,190	38,32
1,040	8,490	1,090	18,43	1,145	29,17	1,195	39,37
1,045	9,510	1,095	19,41	1,150	30,14	1,198	40,00

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITARA LIBRARY

DENSITĂȚILE SOLUȚIILOR DE ACID SULFURIC IN APĂ ,

H_2SO_4.P.M.=98,08

d_4^{20}	%greut H_2SO_4	d_4^{20}	%greut H_2SO_4	d_4^{20}	%greut H_2SO_4	d_4^{20}	% greut H_2SO_4
1,000	0,2609	1,205	28,33	1,325	42,51	1,445	54,97
1,010	1,731	1,210	28,95	1,330	43,07	1,450	55,45
1,020	3,240	1,215	29,57	1,335	43,62	1,455	55,93
1,030	4,474	1,220	30,18	1,340	44,17	1,460	56,41
1,040	6,237	1,225	30,79	1,345	44,72	1,465	56,89
1,050	7,704	1,230	31,40	1,350	45,26	1,470	57,36
1,060	9,129	1,235	32,01	1,355	45,80	1,475	57,84
1,070	10,56	1,240	32,61	1,360	46,33	1,480	58,31
1,080	11,96	1,245	33,22	1,365	46,86	1,485	58,78
1,090	13,36	1,250	33,82	1,370	47,39	1,490	59,24
1,100	14,73	1,255	34,42	1,375	47,92	1,495	59,70
1,110	16,08	1,260	35,01	1,380	48,45	1,500	60,17
1,120	17,43	1,265	35,60	1,385	48,97	1,505	60,62
1,130	18,76	1,270	36,19	1,390	49,48	1,510	61,08
1,140	20,08	1,275	36,78	1,395	49,99	1,515	61,54
1,150	21,38	1,280	37,36	1,400	50,50	1,520	62,00
1,160	22,67	1,285	37,95	1,405	51,01	1,525	62,45
1,170	23,95	1,290	38,53	1,410	51,52	1,530	62,91
1,175	24,58	1,295	39,10	1,415	52,02	1,535	63,36
1,180	25,21	1,300	39,68	1,420	52,51	1,540	63,81
1,185	25,84	1,305	40,25	1,425	53,01	1,545	64,26
1,190	26,47	1,310	40,82	1,430	53,50	1,550	64,71
1,195	27,10	1,315	41,39	1,435	54,00	1,560	65,15
1,200	27,72	1,320	41,95	1,440	54,49	1,565	65,59

BIBLIOGRAFIE

1.Albert F.,Bărbulescu N.,Hölszky C., Greff C.- Analiza chimică organică,Editura Tehnică,Bucureşti, 1970.

2.Albu C.D. -Analiza şi microanaliza organică,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1964.

3.Alexeev V. -Analyse qualitative,Edition Mir,Moscou,1975.

4.Bărbulescu E.,Bărbulescu N.,Greff C. -Reacţii ale compuşilor organici,Bucureşti,Editura tehnică,1972.

5.Becker H.,Berger W.,Domschke B.,Fanghänel F., Faust J., Fischer M.,Gentz F.,Gewald K.,Gluch R., Müller K., Pavel D.,Schmidt H.,Schollberg K., Schwetlick K., Seller E.,Zeppenfeld G. - traducerea de Bandi A. şi Kerek F.-Organicum, Chimie organică practică,Editura Stiinţifică şi Enciclopedică,Bucureşti,1982.

6.Bold A.,Găburici M.- Metode de concentrare şi separare- Lucrări practice- litografiat,Institutul Politehnic Iaşi,1977.

7.Budeanu E.,Cernichevici S., Popescu O.-Cu privire la unele probleme în legătură cu metodica lucrărilor de laborator la disciplinele chimice în învăţământul superior.Analele Stiinţifice ale Universităţii "Al.I.Cuza"Iaşi,Sec.I, c.Chimie. Tom.XII,Fasc.2,1966.

8.Burnea I.,Popescu I.,Neamţu G.,Stancu E.,Lazăr St. - Chimie şi biochimie vegetală,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1977.

9.Calu C.,Duca A.,Nacu A. -Chimie analitică şi analiză instrumentală,vol.II,Centrul de multiplicare Institutul Politehnic,Iaşi 1980.

10.Ceauşescu D. - Analiza chimică a apei,Metode simple şi rapide în condiţii de teren,Editura Facla, Bucureşti,1978.

11.Croitoru V.,Lazăr C. - Lucrări practice de analiză cantitativă p.I-a,Centrul de multiplicare al Universităţii Bucureşti,1969.

12.Duca A.- Chimie analitică generală,Centrul de multiplicare Institutul Politehnic Iaşi,1980.

13.Dumitru I.F.- Biochimie,Editura Didactică şi pedagogică, Bucureşti,1980.

14.Figel S.,Bold A.,Mocanu R.,Sîrghie I.- Chimie analitică cantitativă - Gravimetrie -,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1963.

15.Fritz J.,Schenk G.-Quantitative Analytical Chemistry,traducere în l.rusă de Sehovţeva T.N. şi Spigun O.A.,Editura "Mir",Moscova,1978.

16.Găburici M.,Bîlbă D.,Dulman V.-Analiza calitativă,Indrumar de lucrări practice,Centrul de multiplicare Institutul Politehnic Iaşi,1978.

17.Georgescu I.I.,Demian N., Cambole D.,Tomescu M.- Lucrări practice de chimie generală,Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1967.

18.Georgescu P.,Păunescu E.- Metode biochimice de diagnostic şi cercetare,Editura Medicală,Bucureşti,1960.

19.Hais I.M.,Macek K.- Cromatografia pe hîrtie ,traducere din limba cehă,Editura tehnică,Bucureşti,1960.

20.Iovu M. - Chimie organică,Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1982.

21.Jurca V.- Curs de chimie generală I,Centrul de multiplicare al Universităţii"Al.I.Cuza"Iaşi,1978.

22.Jurca V.- Curs de chimie generală,vol.II,Centrul de multiplicare al Universităţii"Al.I.Cuza"Iaşi,1980.

23.Jurca V.-Curs de chimie generală,vol III,Centrul de multiplicare al Universităţii "Al.I.Cuza"Iaşi,1982.

24.Jurca V.-Lucrări practice de chimie biologică,Centrul de multiplicare al Universităţii "Al.I.Cuza" Iaşi,1973.

25.Jercan E.-Analiza cromatografică,Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti,1982.

26.Korostelev P. P.,Laboratornaia tehnica himicescovo analiza, Moscova "Himia"1981.

27.Liteanu C.,Hopîrtean E. - Chimie analitică cantitativă- Volumetria -,Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1972.

28.Macarovici C.Gh.,Macarovici M.,Pîrvu I.,Doroţiu A.-Caiet de lucrări practice de chimie,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1963.

29.Macarovici C.Gh.- Analiza chimică cantitativă anorganică, Editura Academiei Republicii Socialiste România, Bucureşti,1979.

30.Manta I.,Cucuianu M.,Benga G.,Hodânău A. - Metode biochimice în laboratorul chimic,Editura Dacia Cluj-Napoca,1976.

31.Mikes O.,Hejtmánek M.,Komers R.,Krejci M.,Meloun B.,Motl O., Novák J.,Novotny L.,Prochazka Z.,Prusik Z., Sebesta K.,Stamberg J.,Tomásek V.,Turkova J., Labopatornoe rukovodstvo po hromatograficeskim i smejnîm metogam,I.traducere în limba rusă-Moscova "Mir"-1982.

32.Mironescu M.,Tutoveanu A. - Tehnica lucrărilor de laborator, Editura tehnică,Bucureşti,1967.

33.Mocanu R.,Simion C.-Analiza titrimetrică,Centrul de multiplicare al Institutului Politehnic,Iaşi,1974.

34.Morait Gh.,Creangă S.,Turculeţ V.,Zuchi Ch.-Chimia analitică cantitativă,Lucrări practice,Tipar rotaprint, Institutul de Medicină şi Farmacie Bucureşti, 1980.

35.Morait Gh.,Antal L.,Petroniu L.,Popa C.M.- Chimie analitică calitativă,p.I-a,Institutul de Medicină şi Farmacie,Bucureşti,1981.

36.Morait Gh.,Antal L.,Petroniu L.,Popa C.M. -Chimie analitică p.II-a,Centrul de multiplicare al Institutului de Medicină şi Farmacie,Bucureşti,1981.

37.Născuţiu T.- Cromatografia pe hîrtie a substanţelor anorganice, Editura Academiei Republicii Populare România, 1961.

38.Neniţescu C.D. - Chimie generală,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1979.

39.Neniţescu C.D. - Chimie organică,vol.I,editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1980.

40.Neniţescu C.D.- Chimie organică,vol.II,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1980.

41.Nomenclatura chimiei anorganice după regulile elaborate de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată,Editura Academiei Republicii Socialiste România,1977.

42.Norme de tehnica securităţii muncii în laboratoare cu caracter chimic,centrul de multiplicare al Universităţii"Al.I.Cuza"Iaşi,1972.

43.Nuţă Gh.,Bugneag C.-Investigaţii biochimice,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1977.

44.Onicescu T.,Todor D.,Serban M.,Oancea D.,Jurconi F., Ionescu S.Gh.,Mincu G.,Cotineanu M., Demetrescu I.- Lucrări practice de analize fizico-chimice,Centrul de multiplicare al Universităţii din Bucureşti,1973.

45.Petrovanu M.,Tutoveanu M.,Lixandru T.,Rucinschi E., Offemberg H.- Chimie organică,vol.III, Centrul de multiplicare al Institutului Politehnic Iaşi,1983.

46.Pelloni-Tamaş V.,Iohan F. - Cromatografia în strat subţire, Editura tehnică,Bucureşti,1971.

47.Popescu Ionela- Lucrări practice de chimie-Volumetrialitografiat,Institutul Agronomic Iaşi,1973.

48.Rabega C.,Rabega M.- Chimie generală,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1975.

49.Rabega M.,Rabega C.,Stănescu R.- Manual de lucrări practice de chimie generală,vol.I,Centrul de multiplicare al Universităţii din Bucureşti, Facultatea de Biologie,Bucureşti,1978.

50.Reus A.,Jurca V. - Cercetări Agronomice în Moldova,vol.2, pg.109,Iaşi,1978.

51.Savescu S.,Bordea A.,Linde J.,Luca A. - Chimia analitică calitativă,Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti,1963.

52.Simionescu Cr.I.,Comăniţă E. - Chimie organică,vol.I, Centrul de multiplicare al Institutului Politehnic Iaşi,1982.

53.Simionescu Cr.I.,Lixandru T.,Rucinschi E. - Chimie organică vol.II.Centrul de multiplicare al Institutului Politehnic Iaşi,1982.
54.Ştefan A.,Ceaugescu S.,Mihăilescu A. - Caiet de lucrări practice de biochimie generală,Centrul de multiplicare al Universităţii Bucureşti, 1971.
55.Tănăsescu I.,Ionescu M. - Lucrări practice de chimie organică,Editura tehnică,1957.
56.Vogel A.I. - Elementary Practical Organic Chemestry,1961.
57.Zinca S. - Biochimie animală,Editura didactică şi pedagogică,Bucureşti,1971.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

LE1,91 50

BC IIAS/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY